

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Metalurgia



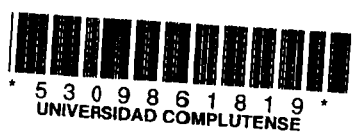
TESIS DOCTORAL

**Lixiviación de sulfuro de mercurio en medio cloruro,
utilizando ion cúprico y oxígeno como oxidante**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Armando Rodríguez Sánchez

Madrid, 2015



TP
1983
164

x-53-044333-2

Armando Rodríguez Sánchez

LIXIVIACION DE SULFURO DE MERCURIO EN MEDIO CLORURO,
UTILIZANDO ION CUPRICO Y OXIGENO COMO OXIDANTE

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

164/83

© Armando Rodríguez Sánchez

Edita e imprime la Editorial de la Universidad

Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía

Noviciado, 3 Madrid-8

Madrid, 1983

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-21424-1983

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN QUIMICA INDUSTRIAL PRESENTA:

ARMANDO RODRIGUEZ SANCHEZ

LIXIVIACION DE SULFURO DE MERCURIO
EN MEDIO CLORURO, UTILIZANDO ION
CUPRICO, Y OXIGENO COMO OXIDANTE.

DIRECTOR: ANTONIO DE LA CUADRA HERRERA
DR. EN QUIMICA INDUSTRIAL, PROFESOR DE INVESTIGACION

SE PRESENTA EN:

DEPARTAMENTO DE METALURGIA.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS,

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

AÑO: 1982

"El mayor aliciente que ofrece la metalurgia a la generación actual lo constituye precisamente el hecho de vivir el momento en que aquélla ha experimentado un gran desarrollo y un progreso firme y continuo, ofreciendo un campo de cultivo a una parte dinámica importante de la juventud que cree que el trabajo intelectual debe ser creador, productor y de servicio, pues la verdadera misión de la metalurgia es hacer cosas útiles y hacerlas eficientemente, asociando el saber con la utilidad práctica."

E. JIMENO

F.R. MORRAL

Al Dr. D. Antonio de la Cuadra Herrera. Gracias. Desde que me inicié con él como becario, hace ya doce años, en los caminos de la investigación aplicada en el campo de la Metalurgia no Férrea, su diario "savoir-faire" y su categoría como científico ha sido la mejor escuela y el mayor regalo que me ha podido hacer el C.S.I.C.. Trabajar a su lado en cualquier tema y especialmente en el que ha constituido mi tesis doctoral ha sido agradable, divertido, apasionante y sobre todo tremendamente formativo.

Al Dr. Ing. D. Miguel Fernández Tallante, que desinteresadamente me ha prestado su ayuda, estímulo y apoyo para la realización y discusión de esta tesis, tomándose el mismo interés que si fuera la suya, muchas gracias.

Lo mismo cabe decir de D. Celedonio Fernández Cuenca, D. José Gutiérrez Carabache y D. Luis Casado, que han soportado la parte más dura, pesada y callada de la experimentación rutinaria y múltiples reparaciones del equipo pesado. Sin ellos y su interés personal más allá de la obligación, habría sido mucho más ardua la labor experimental y mucho mayor el tiempo empleado en ella.

Mención especial merece Dña. Isabel Carvajal, en la que ha recaído la ingrata labor de la mecanografía, seguimiento de fotografías, copias, reformas y el largo etc. que todos sabemos lleva consigo la materialización de una labor experimental, con múltiples correcciones, en un texto, que su gran eficacia y

-IV-

profesionalidad, ha simplificado extraordinariamente. Ha sido muy agradable poder contar con su inestimable ayuda. Por todo ello, gracias.

Deseo agradecer al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y al C.S.I.C. las facilidades recibidas en todo momento para la realización de las investigaciones que se exponen en esta Memoria.

Y finalmente quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Joaquín Hernández Marín, Vicedirector del Departamento de Metalurgia, por el interés demostrado desde hace ya mucho tiempo por este trabajo, sus acertadas sugerencias sobre el mismo, su labor de seguimiento robando horas a su tiempo libre y dando un carácter de prioridad al mismo, aceptar ser Ponente de esta Tesis ante la Facultad, interés por el que siempre le estaré agradecido.

A todos una vez más, muchas gracias.

INDICE

Pág.

CAPITULO 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. INTRODUCCION	1
1.2. ESTADO ACTUAL DE LA METALURGIA DEL MERCURIO	2
1.3. PROCEDIMIENTOS HIDROMETALURGICOS EXISTENTES	11
1.3.1. Efecto disolvente del ión sulfuro	12
1.3.2. Efecto oxidante del hipoclorito sobre el sulfuro de mercurio	14
1.3.3. Efecto oxidante del cloro sobre el sulfuro de mercurio	19
1.3.4. Lixiviación del sulfuro de mercurio en medio ácido, con bromuro o yoduro	20
1.3.5. Lixiviación de sulfuro de mercurio utilizando el oxígeno atmosférico como oxidante y el cúprico como catalizador .	21

CAPITULO 2.- ESTUDIO DEL PROCESO

2.1. INTRODUCCION	23
2.2. CONSIDERACIONES TEORICAS	24
2.3. ENSAYOS PREVIOS	26
2.4. ENSAYOS DE OXIDACIÓN DEL SHg, CON Cu^{2+} , EN AUSENCIA DE O_2 , CON ATMOSFERA INERTE DE N_2	33
	45

	Pág.
2.4.1. Influencia de la superficie sobre la <u>ci</u> nética y el máximo valor de mercurio <u>li</u> xiviado (valor límite)	51
2.4.2. Influencia del pH	53
2.4.3. Influencia de la concentración de <u>cloru</u> ro	55
2.4.4. Influencia de la concentración inicial de cúprico	63
2.4.5. Influencia del ión cuproso	70
2.4.6. Influencia del Hg^{2+}	76
2.4.7. Influencia del ión sulfato	86
2.5. ENSAYOS EN ATMOSFERA OXIDANTE	88
2.5.1. Técnica experimental	88
2.5.2. Plan de trabajo	93
2.5.3. Oxidación del sulfuro de mercurio en <u>me</u> dio cloruro utilizando exclusivamente oxígeno a presión	94
2.5.4. Series de experiencias con cúprico y oxígeno a presión	99
2.5.4.1. Serie 1,14 M Cl^-	99
2.5.4.2. Serie 2 M Cl^-	103
2.5.4.3. Serie 2,85 M Cl^-	106
2.5.4.4. Serie 3,7 M Cl^-	109
CAPITULO 3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS	112
3.1. INTRODUCCION	113

	Pág.
3.2. RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS CON NITROGENO	117
3.3. RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS CON OXIGENO ..	120
3.4. VALORES EXPERIMENTALES	122
3.4.1. Experiencias con nitrógeno a 100°C	122
3.4.2. Experiencias con oxígeno a presión	123
3.4.3. Ecuación empírica	123
3.5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	124
3.6. MECANISMO PROPUESTO	128
3.7. CALCULO TERMODINAMICO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO	130
3.7.1. Recopilación de datos termodinámicos ...	132
3.7.2. Cálculo del equilibrio	145
3.8. COMPARACION ENTRE LOS VALORES TEORICOS CAL CULADOS Y LOS VALORES EXPERIMENTALES	147
3.9. CONSIDERACIONES FINALES	155
 CAPITULO 4.- APLICACION INDUSTRIAL	 157
4.1. CONSIDERACIONES GENERALES	158
4.2. CALCULO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE TRA BAJO	160
4.3. CINETICA DE LA REACCION	162
4.4. DIAGRAMA DE FLUJO	162
 CAPITULO 5.- CONCLUSIONES	 167
 BIBLIOGRAFIA	 170

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1.- Introducción.

Una de las líneas desarrolladas dentro de las investigaciones que llevó a cabo el Departamento de Metalurgia no Férrea del CENIM sobre Metalurgia del Mercurio, en la década de los setenta, fué la lixiviación de minerales que contuvieran mercurio con vistas a su aprovechamiento industrial.

Como consecuencia de las investigaciones realizadas, se patentó un proceso en el año 1972 (patente española n°406.595/72), cuya base teórica se expuso en el 1° Congreso Internacional del Mercurio,⁽¹⁾ en el que se citaba como era posible la lixiviación de minerales conteniendo mercurio nativo y compuestos del mismo, utilizando el oxígeno atmosférico como único reactivo consumible, en medio acuoso clorurado de pH ácido, empleando el catión cúprico como catalizador.

Dada la serie de fenómenos observados durante el desarrollo de dicho trabajo industrial, se consideró interesante realizar una investigación en profundidad para conocer el mecanismo de las posibles reacciones que tienen lugar en el proceso, estudio que constituye el núcleo de la presente Memoria.

1.2.- Estado actual de la metalurgia del mercurio.

En la actualidad (1982), el proceso industrial generalmente utilizado en todos aquellos países que son productores de mercurio, es pirometalúrgico.

En efecto, como puede apreciarse en el diagrama de flujo 1.1 consta de las siguientes partes fundamentales:

A) Una extracción de la mina, de la cual sale el mineral con tamaños máximos que oscilan entre 300 y 400 mm de "diámetro".

B) Una molienda, que depende del tipo de horno en el que se vaya a tratar el mineral.

C) Una tostación en hornos de soleras múltiples (tipo Herreschoff), rotativos o de lecho fluidizado.

D) Un sistema de captación de polvos.

E) Una refrigeración donde se enfrían los gases y condensa el mercurio que llevan en fase vapor.

F) Una depuración de gases para evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

G) Un tratamiento de hollines, ya que la mayor parte del mercurio condensa de esta forma.

H) Un tratamiento de aguas para evitar pérdidas de metal y emisiones de mercurio al exterior de las plantas, con la consiguiente contaminación.

I) Otros dispositivos adicionales que no afectan a nuestro tema tales como almacenamiento y enfriamiento de escorias, almacenamiento de metal, purificación del mismo, etc.

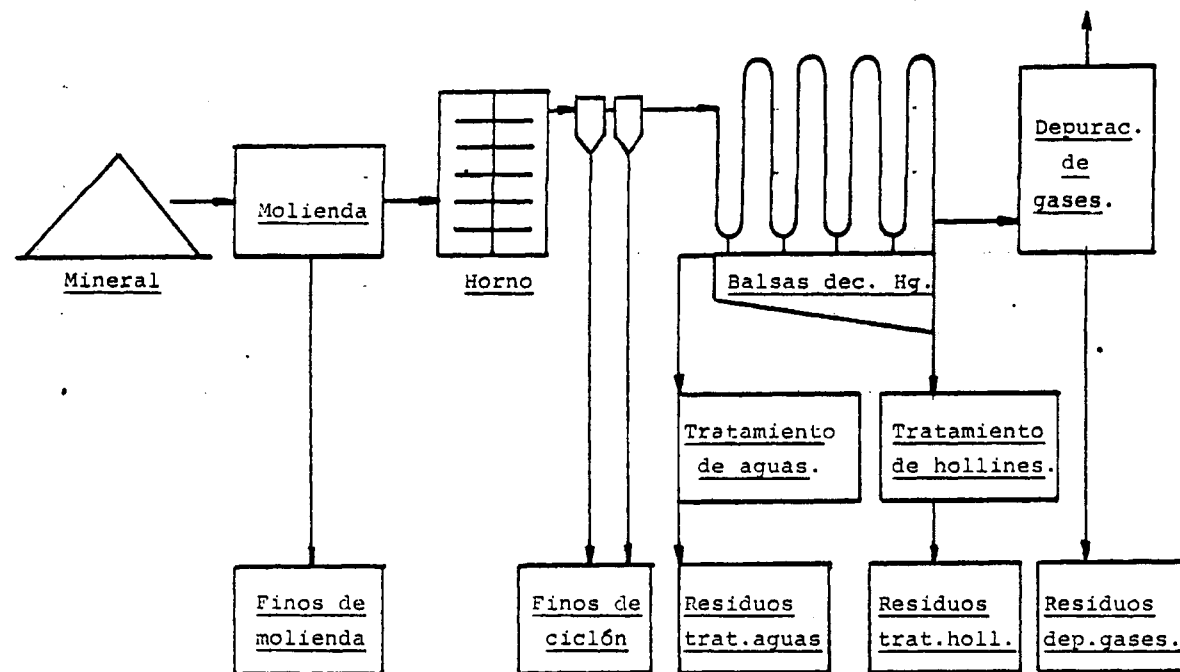


Figura 1.1.- Diagrama de flujo simplificado de una planta de tratamiento pirometalúrgico de minerales de mercurio.

Dado que en la presente memoria se pretende hacer una aportación a la hidrometalurgia del mercurio, vamos a exponer con un poco más de detalle cada uno de los pasos del proceso industrial, con el fin de resaltar aquellos puntos del mismo que, a nuestro juicio, tendrían repercusión en un proceso hidrometalúrgico.

En la molienda del mineral, y dependiendo del tipo de horno que se emplee, se tritura el mineral hasta un tamaño que oscila entre 30 y 50 mm, con dos objetivos principales:

- a) El primero de ellos es de naturaleza física ya que tiende a evitar los atascos en las tolvas de almacenamiento, la rotura por choque de los refractarios del horno (problema más agudo en los de tipo rotativo), o la rotura de las partes móviles en el caso de los tipo Herreschoff (brazos y rastrillos).
- b) El segundo objetivo es de naturaleza térmica ya que la parte interna de la partícula de mineral debe alcanzar una temperatura mínima para que se produzca la pirólisis y posterior salida de los productos de la reacción, y será función del tamaño, el tiempo en el cual se consigue este calentamiento.

Cuanto mayor sea la molienda y menor por tanto el tamaño de las partículas, mayor rotura y fisuración se producirá, por lo que será más fácil para los productos gaseosos abandonar el mineral.

Dado que los tiempos de residencia en los hornos varían de forma importante, oscilando entre unas doce horas para los tipo Herreschoff ⁽²⁾, y unos minutos en los fluidizados ⁽³⁾ utilizados en la URSS, así como la temperatura en el interior de los mismos -550°C en los fluidizados, 650°- 700°C en los Herreschoff, 1000°C en los rotativos, se comprenderá que cada tipo de horno imponga su tipo de molienda

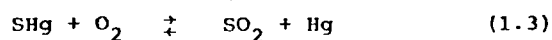
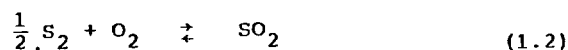
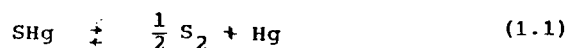
adecuado.

Pero lo que interesa resaltar es un aspecto común a todos los casos de molienda que es la producción de finos.

En el caso particular de un producto tan blando y frágil como es el sulfuro de mercurio, la fractura de la roca en la molienda tiene gran probabilidad de efectuarse por las partes mineralizadas, y el roce de las piezas del mineral entre sí, favorece la disminución de tamaño del cinabrio superficial lo que contribuye a un enriquecimiento de los finos de molienda en sulfuro de mercurio.

Pues bien, estos finos de molienda no tienen tratamiento adecuado en la actualidad, ya que al igual que los de ciclón que vamos a ver a continuación, constituyen un entorpecimiento para la buena marcha de los hornos y de la condensación, y en algunos casos se almacenan sin proceder a su tratamiento.

Las reacciones en las que se basa la pirometalurgia del mercurio, y que tienen lugar en el interior de los hornos, son las siguientes:



En los procedimientos de xabecas de los árabes, y en la actualidad los hornos de retorta y los de tornillo sin fin de calentamiento indirecto, solo tiene lugar la reacción (1.1) en la que, a partir

de los datos termodinámicos tabulados⁽⁴⁾, se puede deducir, que:

$$\Delta G = 39,97 - 0,04433.T \text{ Kcal mol}^{-1}.$$

$$\Delta G = 167,23448 - 0,18547T \text{ KJ mol}^{-1}.$$

En el equilibrio tendremos que : $P_{\text{total}} = P_{S_2} + P_{Hg} = 1 \text{ atm.}$
si la temperatura es la del punto de sublimación.

Al no haber otra fuente de azufre o de mercurio más que el propio sulfuro, tendremos que: $2.P_{S_2} = P_{Hg}$; de donde se deduce que:

$P_{S_2} = 1/3$ y $P_{Hg} = 2/3$ y por tanto la constante de equilibrio K será:

$$K = \sqrt{1/3} \cdot 2/3 = 0,3849 \quad \text{y} \quad \ln K = -0,95477$$

Sustituyendo estos valores en la expresión

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{R.T} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{-\Delta G}{R.\ln K} = \frac{-39.970 + 0,04433.T}{1,987 \cdot 0,95477}$$

$$T = \frac{39.970}{46,227} = 864,64 \text{ K} = 591,5^\circ\text{C}.$$

Este valor es la temperatura mínima necesaria para que la pirólisis del cinabrio tenga lugar a presión atmosférica, coincidiendo prácticamente con los valores dados por Allen⁽⁵⁾, Rinse⁽⁶⁾, y Meyer⁽⁷⁾.

En la práctica, el valor que alcanza la temperatura en el mineral es mayor, lo que permite la difusión del azufre y del mercurio a través de las fisuras del mismo, así como la rotura de aquellas

oquedades donde se encuentra ocluido y en donde la presión sea suficiente para romper la pared, y salir los productos de la reacción al seno del gas.

La reacción 1.1 es reversible y, si no tuviera lugar en presencia del oxígeno atmosférico, como ocurre en la mayoría de los hornos actuales, parte del mercurio podría reaccionar con el azufre de nuevo al enfriarse los gases para formar otra vez el sulfuro.

Al estar presente el oxígeno, tiene lugar la reacción 1.2 cuyo $\Delta G = -86,55 + 0,01755T \text{ Kcal mol}^{-1} = -362,12 + 0,0734 \text{ KJ mol}^{-1}$.

El diagrama de Ellingham⁽⁸⁾, permite comparar las dos reacciones, viéndose que, a cualquier temperatura, es más favorable la reacción entre el azufre y el oxígeno que entre el azufre y el mercurio-(fig. 1.2)- por lo que la posibilidad de recombinación del sulfuro de mercurio en presencia del oxígeno puede considerarse prácticamente nula.

Sea cual sea el tipo de horno utilizado y, aun cuando el desempolvado en la molienda hubiera sido exhaustivo, el movimiento del mineral en los hornos y las alteraciones estructurales que, por efecto del calor sufre el mismo⁽⁹⁾, produce nuevos finos que, por su procedencia reciben el nombre de "ciclón". Los sistemas de recogida de estos finos pueden llevar, unidos a los ciclones o multiciclones, electrofiltros como ocurre en una planta de la Unión Soviética; donde la tostación se hace en horno de lecho fluidizado.

Con este desmpolvado se pretende impedir el atasque de los tubos de condensación, la disminución del coeficiente de transmisión de calor en la pared de los mismos, y evitar una mayor formación de hollines que, en presencia de agua y otros productos, se ve favorecida por

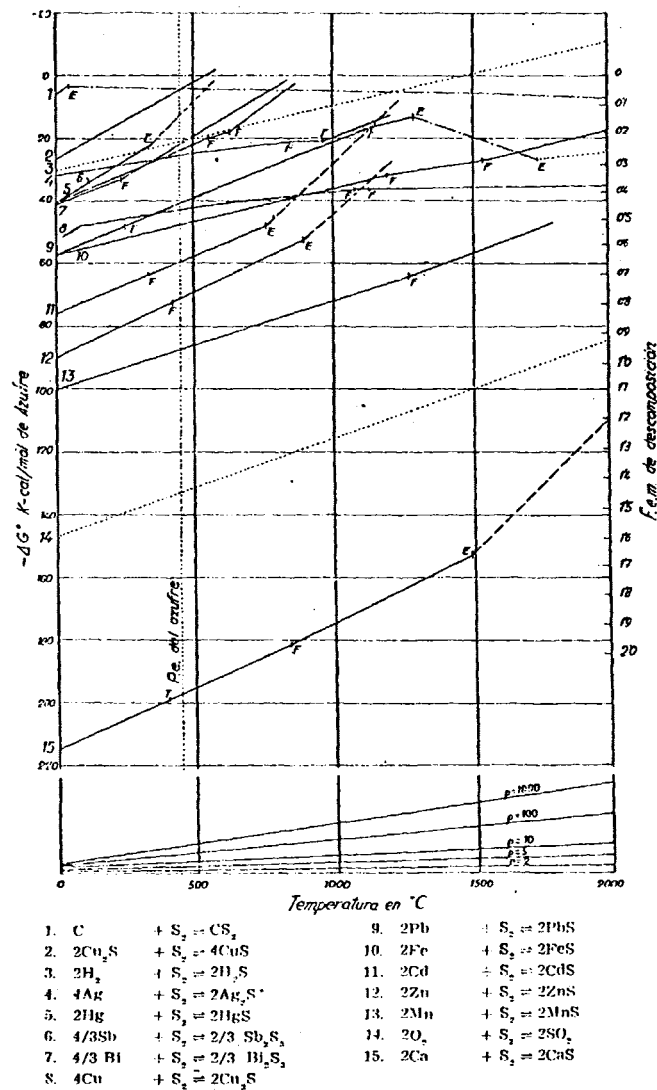


Fig. 6.2.—Diagramas de energía libre de los sulfuros.

Fig 1.2.— Diagrama de Ellingham. (Reproducido de "Metalurgia General" de E.Jimeno y F.R.Morral. T 1, pag 175. (1955)).

la presencia de los mismos en el gas.

Los finos recogidos suelen tener un contenido alto de mercurio, ya que al ser la alimentación en contracorriente con los gases de salida, éstos arrastran el polvo sin llegar a tostarse y actuando como núcleo de condensación, favorecen el enriquecimiento de los mismos al condensar el metal sobre ellos; por eso, son motivo de nuestro interés como otro de los productos susceptibles de recibir tratamiento hidrometalúrgico.

Después de pasar por los equipos de desempolvado, los gases se conducen hasta la condensación, donde de una manera u otra, son enfriados para que condense el metal.

Al estar presentes en el gas varios productos, tales como los mencionados finos, agua, pequeñas cantidades de cloruros, grasas y alquitranes procedentes de los combustibles empleados e incluso del mismo mineral, sulfatos, etc., el mercurio condensado no coalesce, y se forma una pasta que recibe el nombre de hollines, cuyo tratamiento ha dado lugar a varios procedimientos ^{(10) (11) (12)} ⁽¹³⁾, que han desplazado al antiguo método de amasado con cal.

En estos tratamientos también suelen originarse pequeñas cantidades de residuos susceptibles de ser tratados por vía hidrometalúrgica.

En la condensación, aparte de la propia que se produce, suele introducirse agua en el interior de los tubos para favorecer la condensación y para arrastrar el metal hacia las balsas de recogida de hollines. Este agua, y todas aquellas que se emplean en la planta para otros usos industriales (tales como riego, lavado del mercurio, etc.), se tratan en una

planta depuradora ,donde, en esencia, se neutraliza el pH, precipitando hidróxido de mercurio, el cual en compañía de los demás residuos sólidos y del mercurio coloidal, se filtra, originando unos residuos que también son susceptibles de ser tratados por vía hidrometalúrgica.

Los gases que abandonan la condensación llevan aún cantidades apreciables de mercurio que no aconsejan su emisión directa a la atmósfera; por lo que reciben un tratamiento que varía según el método que se emplee. El tema ha sido estudiado por diversos autores (14) (15) (16), pero una característica común a todos ellos es la formación de residuos susceptibles de ser tratados también por vía hidrometalúrgica.

El aprovechamiento de los finos y residuos que se han citado en esta somera revisión de la metalurgia actual del mercurio, son problemas comunes a la mayoría de las plantas que funcionan en el mundo. Se ha intentado darle solución por vía pirometalúrgica tratándolos en retortas para su destilación⁽¹⁴⁾, se han diseñado dispositivos de calentamiento indirecto, tales como tornillos sin fin, que desplazan la carga dentro de tubos horizontales, pero los coeficientes de transmisión de calor son tan desfavorables y los problemas tecnológicos tan grandes que el hecho es que no se considera resuelto este problema.

Sin embargo, las características comunes a todos estos productos (tamaño muy fino, humedad en muchos de ellos, etc.), parece aconsejar su tratamiento por vía hidrometalúrgica. Esta vía ha sido ya abordada por varios investigadores, de cuyos trabajos vamos a hacer una breve revisión en el apartado siguiente; como podremos comprobar, los enfoques que se han dado para solucio

na, el problema han sido muy variados, dada la heterogeneidad de los diferentes productos.

1.3.- Procedimientos hidrometalúrgicos existentes.

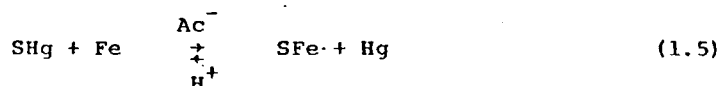
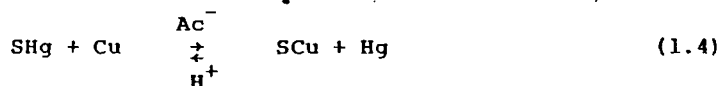
Además de todo lo expuesto en el apartado anterior, existe un campo de considerable importancia propugnado por varios investigadores y productores de mercurio, en el sentido de tratar de concentrar por flotación, aquellos minerales pobres, cuyo bajo contenido de mercurio, quizá no justificara el empleo del tratamiento pirometalúrgico convencional, debido al gran consumo de combustible necesario para calentar la masa del estéril que acompaña al mineral.

El proceso industrial propugnado sería el siguiente, en líneas generales: A) una molienda hasta tamaños que permitan la concentración por flotación, B) una vez concentrado, lixiviación del mineral, C) una cementación o precipitación del metal disuelto, y D) una recuperación de reactivos si ello fuera posible.

Son varios los autores que han trabajado en esta línea, entre los que cabe citar a Northey⁽¹⁷⁾, Calvo y Prenafeta^{(18) (19)}, y Obeso⁽²⁰⁾; asimismo se conocen trabajos en la bibliografía sobre el mismo tema^{(21) (22) (23)}, en los que se describen el desarrollo de procesos de concentración en Estados Unidos, Italia y Yugoslavia.

El primer procedimiento de beneficio de minerales de mercurio por vía hidrometalúrgica que aparece en la bibliografía, data de los antiguos griegos y nos lo relata Plinio⁽²⁴⁾ citando a Teofrasto (300 a.C.), el cual recogía el procedimiento inventado por Callias que consistía en moler el mineral en morteros de cobre o

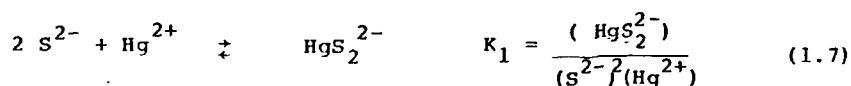
hierro con vinagre. Las reacciones que tienen lugar son:



Estas reacciones las describe Heuman⁽²⁵⁾ en el siglo pasado.

1.3.1.- Efecto disolvente del ión sulfuro.

Los primeros trabajos que, desde el punto de vista industrial, presentan interés, son los desarrollados por Knox⁽²⁶⁾ y Thornhill⁽²⁷⁾, a los que siguieron otros como Town y Col⁽²⁸⁾ y Butler⁽²⁹⁾, y están basados en la acción del ión sulfuro, en medio alcalino, sobre el ión mercurio formando el complejo HgS_2^{2-} de acuerdo con las siguientes reacciones (*):



(*) (Por razones mecanográficas se escribe la concentración () y no [])

Combinando (1.6) con (1.7):

$$(\text{HgS}_2^{2-}) = P_s \cdot K_1 (S^{2-}) \quad (1.9)$$

Si denominamos (S_t) a la concentración analítica de sulfuro en solución:

$$(S_t) = (S^{2-}) + (SH^-) + (\text{HgS}_2^{2-}) \quad (1.10)$$

y sustituyendo el valor de (SH^-) despejado de (1.8):

$$(S_t) = (S^{2-}) + \frac{(S^{2-}) K_2 + (\text{HgS}_2^{2-})}{(\text{OH}^-)} = \frac{(S^{2-})}{(\text{OH}^-)} \left(1 + \frac{K_2}{(\text{OH}^-)} + \frac{(\text{HgS}_2^{2-})}{(S^{2-})} \right) \quad (1.11)$$

que sustituida en (1.9), da finalmente:

$$(\text{HgS}_2^{2-}) = \frac{P_s K_1 (S_t) (\text{OH}^-)}{1 + \frac{K_2}{(\text{OH}^-)} + P_s K_1 (\text{OH}^-)} \quad (1.12)$$

Si utilizamos los valores tabulados (30) a 25°C y fuerza iónica $I = 0$:

$$\log P_s = -53,3$$

$$\log K_1 = 51,02$$

$$\log K_2 = 0,0$$

Se deduce que:

$$(\text{HgS}_2^{2-}) = 5,2 \cdot 10^{-3} \frac{(S_t) (\text{OH}^-)^2}{1 + (\text{OH}^-) + 5,2 \cdot 10^{-3} (\text{OH}^-)} \quad (1.13)$$

De donde resulta que los dos factores que influyen en la lixiviación del sulfuro y en la formación del complejo son la concentración de sulfuro añadido y la de hidróxido.

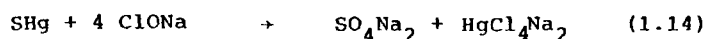
Son varios los caminos utilizados para la obtención del metal a partir de la solución en la que se encuentra como complejo; precipitación con otros metales tales como aluminio, zinc o hierro, o bien electrodeposición. Ambos procedimientos son citados por Butler⁽²⁹⁾ en 1963.

Los inconvenientes que presenta este método son varios, entre los que cabe citar los siguientes: Al utilizar este método no se lixivia el mercurio que, a veces en cantidades muy considerables, se encuentra en el mineral en estado nativo; se producen pérdidas considerables de sulfuro debidas a la oxidación atmosférica del mismo y a reacciones secundarias con los elementos de la ganga que a su vez puede dar lugar a dificultades en la filtración. Todo lo cual hace que este procedimiento no haya sido aplicado más que una vez de forma industrial en Idaho (U.S.A.), funcionando sólo durante un año.

1.3.2.- Efecto oxidante del hipoclorito sobre el sulfuro de mercurio.

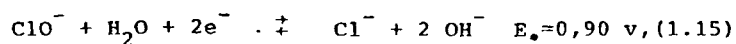
Esta posibilidad fue estudiada por Carrara⁽³¹⁾ y Glaeser⁽³²⁾, a los que siguieron en fecha más reciente Parks⁽³³⁾ y Fittinghoff⁽³⁴⁾ y consiste en la lixiviación del sulfuro de mercurio, empleando

hipoclorito como oxidante: del mismo, según:



en la que la oxidación del sulfuro progresa hasta la formación de sulfato.

El potencial de oxidación ⁽³⁵⁾ del hipoclorito para la reacción:



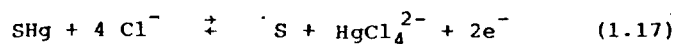
$$E = 0,90 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(\text{ClO}^-)}{(\text{Cl}^-) (\text{OH}^-)^2} \quad (1.16)$$

dependiendo por tanto, el potencial del pH, además de la concentración de cloruros y de hipoclorito.

De 1.16 se deduce que:

$$E = 1,74 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(\text{ClO}^-)}{(\text{Cl}^-)} - 0,06 \text{ pH} .$$

En la oxidación del hipoclorito se produce ión cloruro, lo que favorece la oxidación del sulfuro según:

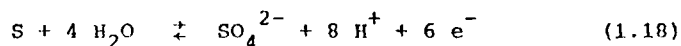


cuyo potencial es:
$$E = 0,67 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cl}^-)^4}$$

De ambas ecuaciones se deduce que la oxidación será tanto más favorable, cuanto mayor sea la concentración de cloruros y menor

el pH.

Puesto que en la oxidación del sulfuro se produce azufre, se debe tener en cuenta la oxidación de éste a sulfato, según:

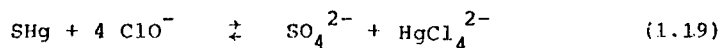


cuyo potencial viene expresado por:

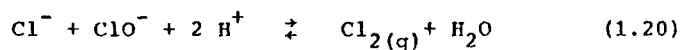
$$E = 0,357 + 0,01 \log (SO_4^{2-}) (H^+)^8 \text{ de donde se deduce}$$

$$E = 0,357 + 0,01 \log (SO_4^{2-}) - 0,08 \text{ pH.}$$

que nos indica que aún a pH menor de 4, el azufre es oxidado con el correspondiente gasto de hipoclorito a sulfato y por tanto la reacción global es la ya citada:



Sin embargo, el pH no puede ser inferior a 4 según se cita en Parks y Fittinhoff⁽³⁴⁾, ya que el hipoclorito reacciona con el cloruro en medio ácido según:

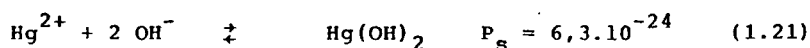


lo que limita el rango inferior de pH en el que se puede trabajar.

Y tampoco se puede trabajar a un pH superior a 9 (en realidad no puede pasarse de un pH igual a 7 sin riesgo de perder rendimiento en la extracción, siendo la banda de pH óptimo 5,5--6,5, siempre según los autores citados), ya que precipitarían los hidróxidos

(o hidróxicloruros) de mercurio que evitaría su aprovechamiento.

En efecto, el ión mercuríco forma un hidróxido muy insoluble:



$$(\text{Hg}^{2+}) = \frac{6,3 \cdot 10^{-24}}{(\text{OH}^-)^2}$$

Por otro lado, el complejo que se forma en presencia de cloruros cuando esta concentración es del orden de 0,5-1 M, es el $\text{Cl}_4\text{Hg}^{2-}$, cuya constante es $1,261 \cdot 10^{15}$, a 25°C ⁽³⁰⁾:

$$(\text{Hg}^{2+}) = \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cl}^-)^4 \cdot 1,261 \cdot 10^{15}} \quad (1.22)$$

La condición para que el hidróxido empiece a precipitar, será:

$$\frac{6,3 \cdot 10^{-24}}{(\text{OH}^-)^2} = \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cl}^-)^4 \cdot 1,261 \cdot 10^{15}} \quad \text{====>}$$

$$(\text{OH}^-) = 8,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(\text{Cl}^-)^2}{(\text{HgCl}_4^{2-})^{1/2}} \quad \text{====>}$$

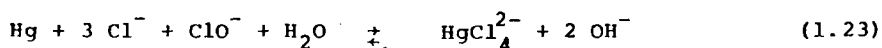
$$(\text{H}^+) = 1,11 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})^{1/2}}{(\text{Cl}^-)^2} \quad \text{====>}$$

$$\text{pH} = 9,95 + 1/2 \log (\text{HgCl}_4^{2-}) - 2 \log (\text{Cl}^-)$$

Se deduce de ésto que a concentraciones normales de trabajo, por ejemplo: $0,1 \text{ M} = (\text{HgCl}_4^{2-})$ y $1,5 \text{ M} = (\text{Cl}^-)$, el pH máximo necesario para evitar la precipitación del hidróxido será 9,1.

Este procedimiento tiene varias ventajas sobre el del sulfuro entre las que cabe citar las siguientes:

A) Lixivia el mercurio nativo presente en el mineral según:



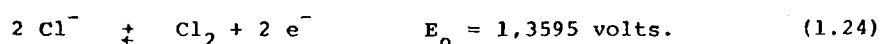
B) Además, como las reacciones (1.19) y (1.23) están fuertemente desplazadas a la derecha y su cinética es rápida, no es necesario añadir exceso de reactivo (hipoclorito).

C) Asimismo, mientras que los efluentes del sistema en el caso del sulfuro SNa_2 y NaOH que había que oxidar y neturalizar, en el caso del hipoclorito, al trabajar a pH cercano a 7 y no haber exceso de reactivos, los efluentes son ClNa y SO_4Na_2 que, desde un punto de vista de la contaminación, son menos nocivos.

Una línea muy semejante a la anterior, es la propugnada por Scheiner y col.⁽³⁶⁾, los cuales emplean la técnica de electrooxidación del mineral en solución de cloruros (4-10% en peso, dependiendo del tipo de ánodos utilizados).

Se cementa después el mercurio con zinc, y la amalgama así obtenida se destila a continuación.

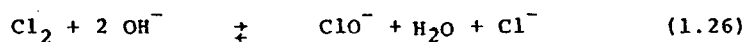
La oxidación en el ánodo del cloruro es:



mientras que en el cátodo, el agua se descompone según:



La reacción entre el cloro y los iones hidróxido, genera iones hipoclorito y cloruro, según:



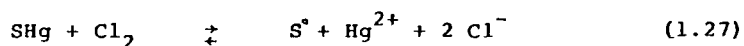
Como puede verse, este procedimiento produce constantemente el hipoclorito necesario para la lixiviación y, salvo la mención que hacen los autores de la mayor reactividad del hipoclorito "naciente", el procedimiento no aporta mayor novedad al citado del hipoclorito.

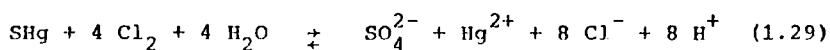
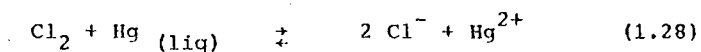
El mayor inconveniente que presenta el procedimiento del hipoclorito, es el estrecho margen de pH en el que debe trabajarse, que puede ser alterado fácilmente por las impurezas que suelen acompañar a los minerales.

En el caso de la electrooxidación se trata, sencillamente, de verificar en una sola operación la obtención de hipoclorito y su lixiviación con él, sin que la ventaja de utilizar el hipoclorito "naciente" que mencionan los autores, compensen los problemas de dimensionado del equipo que supone hacer las dos operaciones en una.

1.3.3.- Efecto oxidante del cloro sobre el sulfuro de mercurio.

En la década de los setenta, se abordó por el Instituto Emilio Jimeno de la Universidad de Barcelona una nueva vía que mejoraba sustancialmente las existentes hasta ese momento, que estaba basada en la oxidación del sulfuro de mercurio así como del metal en estado nativo que se encuentra en numerosos minerales, según:





donde naturalmente el mercurico se combina con el cloruro para formar el complejo HgCl_4^{2-} .

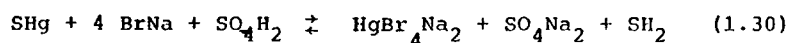
Una vez en solución el metal en forma iónica, el procedimiento propuesto por Calvo y col ⁽³⁷⁾, obtiene el mercurio bien por cementación con hierro, bien precipitando el hidróxido correspondiente.

Presenta recuperaciones del 99% del mercurio presente en cualquier forma en el mineral, y el rango de pH en el que se puede trabajar es amplio, tanto en valores ácidos como básicos.

El único inconveniente que puede presentarse es la manipulación de un gas tóxico como el cloro, pero esto puede obviarse en la práctica tanto desde el punto de vista de la seguridad como desde el de los materiales.

1.3.4.- Lixiviación del sulfuro de mercurio en medio ácido, con bromuro o yoduro.

Recientemente, Nuñez y Ballester ⁽³⁸⁾ han puesto a punto un método para la lixiviación de los compuestos de mercurio, así como del mercurio nativo que acompaña al mineral, con Br^- o I^- , según:



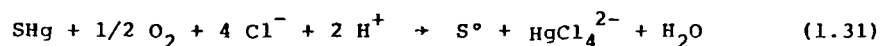
La reacción se basa en la acción del ión Br^- , o del I^- , sobre el Hg^{2+} para formar el complejo halogenado, unido a la fuerte acidez del hidrácido que desplaza el SH_2 , el cual, al ser gas se desprende del seno del líquido desplazando el equilibrio hacia la derecha y favoreciendo por tanto la lixiviación.

Según los autores tiene una gran velocidad de reacción, incluso a temperatura ambiente, obteniendo rendimientos cercanos al 100%.

1.3.5.- Lixiviación del sulfuro de mercurio utilizando el oxígeno atmosférico como oxidante y el cúprico como catalizador.

El CENIM trabajó sobre este tema y el procedimiento propuesto fue el que dio lugar a este trabajo de investigación⁽³⁹⁾.

El proceso consiste en lixiviar pulpas de mineral o concentrados con oxígeno, utilizando soluciones cloruradas en medio ácido, según:



Esta reacción, cuya cinética es tan desfavorable que la descalifica como proceso industrial, incluso trabajando con presiones relativamente altas de oxígeno y temperaturas del orden de 100°C , es catalizada sin embargo por el ión cúprico, de forma que, en tiempos muy cortos, es posible lixiviar el 100% del mercurio que está presente en el mineral, excluyendo naturalmente el que esté ocu-

do, inconveniente que existe en cualquier proceso hidrometalúrgico.

De dicha solución, en la que se encuentra el mercurio lixiviado y el cobre que actúa como catalizador, se cementa el mercurio con hierro, evitando que lo haga el cobre, y así la solución puede volverse a utilizar para una nueva operación.

El pH necesario se mantiene gracias a la hidrólisis del férrico en el reactor, lo cual evita por un lado la adición de ácido, y por otra la acumulación de este metal en la solución.

Las ventajas que presenta este proceso son: A) La lixiviación en tiempos muy cortos, de todos los compuestos de mercurio, que se encuentren liberados, además del nativo, aún cuando se utilicen concentrados de alta ley, B) la pequeña cantidad de cobre necesario empleado como catalizador, que además se reutiliza en sucesivas operaciones, y C) el valor nulo del único reactivo lixivante que se consume, el oxígeno atmosférico; de otro lado, el escaso valor del hierro utilizado como cementante y que como ya se ha citado, mantiene el pH por hidrólisis del catión ferrico en el reactor.

Cabe citar como desventajas la necesidad de trabajar a presión en autoclave con materiales anticorrosivos especiales tales como el titanio, y la necesidad de utilizar temperaturas cercanas a 100°C, a diferencia de los demás procesos que lo hacen a temperatura y presión ambientes.

-23-

CAPITULO II

ESTUDIO DEL PROCESO

2.1.- Introducción.

En el capítulo anterior (1.3.5) se ha descrito el procedimiento CENIM, resumiendo éste, tal como se ha descrito en la patente. Queremos puntualizar aquí que al indicar la acción del ión cobre(II) se menciona como un catalizador, ya que al menos aparentemente actúa como tal: acelera la velocidad de reacción y no se consume en el proceso. Sin embargo, cuando se intentó cuantificar su acción se observaron una serie de fenómenos que no encajaban ya en el concepto de catalizador; en este sentido queremos adelantar aquí el más importante: la cantidad máxima de mercurio disuelta era función de la cantidad de ión cúprico añadido, hecho que sería lógico, si el cobre fuera un reactivo que intervenía en la reacción y por tanto se consumía o cambiaba de valencia, pero no era tan fácilmente explicable si, como se comprobó, el ión cúprico ni se consumía ni cambiaba de valencia.

Con motivo del I Congreso Internacional del Mercurio presentamos una comunicación ⁽¹⁾ describiendo este proceso y adelantando una hipótesis. El objeto de esta Memoria es, utilizando aquel trabajo experimental y otro complementario que se describe, tratar de probar aquella hipótesis.

La metodología en esta Memoria será, en primer lugar, hacer una presentación un poco más amplia del problema planteado y las posibles soluciones. A continuación presentamos el

trabajo experimental realizado, al objeto de probar la que nos parece más idónea. Finalmente y mediante el tratamiento matemático apropiado, probamos que esta solución está de acuerdo con los datos físicoquímicos existentes en la bibliografía.

2.2.- Consideraciones teóricas.

La solubilidad del sulfuro de mercurio en solución acuosa puede expresarse así:



El logaritmo del producto de solubilidad a 25°C e I=0 vale según Smith y Martell⁽⁴⁰⁾ -53,3, o sea :

$$(\text{S}^{2-}) (\text{Hg}^{2+}) = 5,01 \cdot 10^{-54} \quad (2.2)$$

de donde

$$(\text{S}^{2-}) = (\text{Hg}^{2+}) = \sqrt{5 \cdot 10^{-54}} = 2,2 \cdot 10^{-27} \text{M}$$

Es evidente por tanto que si queremos desplazar este equilibrio hacia la derecha, con el fin de que la concentración de mercurio en solución sea mayor, es necesario actuar en alguno de estos caminos:

- a) sustitución del catión mercuríco por otro cuyo sulfuro tenga un producto de solubilidad menor.
- b) introducir un catión que, combinándose con el sulfuro, forme un compuesto volátil.
- c) formación del polisulfuro de mercurio soluble.
- d) oxidación del sulfuro.
- e) acción complejante sobre el catión mercuríco.
- f) acciones combinadas de los apartados citados anteriormente.

A partir de los datos existentes en la bibliografía⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁴⁾ no existe ningún catión divalente con menor producto de solubilidad. En el caso de metales trivalentes, aunque, por ejemplo, se tiene el Bi en el que $\log P_s = -100$, la concentración del sulfuro vale

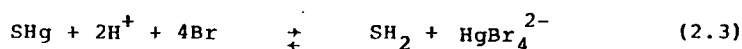
$$(S^{2-}) = 2/3 (Bi^{3+})$$

y por tanto

$$(S^{2-}) = \sqrt[5]{\frac{P_s}{(3/2)^3}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-100}}{(3/2)^3}} = 7.84 \cdot 10^{-21}$$

valor superior al de $2,2 \cdot 10^{-27}$ que tiene el sulfuro, lo que indica que la probabilidad a) es solamente teórica sin que en la práctica pueda disponerse de ningún catión capaz de realizarla.

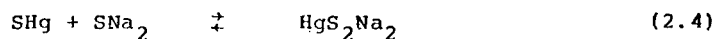
Por lo que respecta al apartado b), ya que se ha comentado en el capítulo anterior el trabajo desarrollado por Núñez y Ballester⁽³⁸⁾, los cuales combinan la sustitución del Hg^{2+} del sulfuro por el H^+ con formación de SH_2 volátil y unión simultáneamente del catión Hg^{2+} con el halógeno formando el correspondiente complejo:



reacción que ha sido estudiada en profundidad y ampliamente desarrollada por Ballester⁽⁴¹⁾ ..

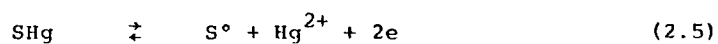
También se ha comentado en el capítulo anterior, por lo que

no lo haremos aquí, la solubilización del SHg en medio básico, utilizando un sulfuro soluble según:



Quedan, por tanto como posibles vías de estudio, la oxidación del sulfuro, el empleo de agentes que formen complejos estables en el mercurio, y una combinación de ambas vías.

La oxidación del sulfuro de mercurio es posible expresarla, según los datos termodinámicos tabulados⁽⁴²⁾, así:



$$\Delta G_{25^\circ\text{C}} = 51,4 \text{ Kcal mol}^{-1} = 215,11 \text{ KJ mol}^{-1}$$

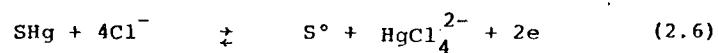
$$\Delta G_{100^\circ\text{C}} = 50,7 \text{ Kcal mol}^{-1} = 212,28 \text{ KJ mol}^{-1}$$

El potencial por tanto será:

$$E_{25^\circ\text{C}} = 1,113 + 0,029 \log (\text{Hg}^{2+}) \text{ volt}$$

$$E_{100^\circ\text{C}} = 1,099 + 0,037 \log (\text{Hg}^{2+}) \text{ volt}$$

Si la oxidación tiene lugar en presencia de cloruros, disminuye sensiblemente el potencial necesario para oxidar el sulfuro:



$$\Delta G_{25^\circ\text{C}} = 30,9 \text{ Kcal mol}^{-1} = 129,31 \text{ KJ mol}^{-1}$$

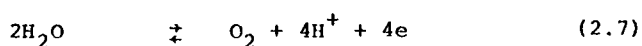
$$\Delta G_{100^{\circ}\text{C}} = 27,2 \text{ Kcal mol}^{-1} = 113,832 \text{ KJ mol}^{-1}$$

y el potencial será:

$$E_{25^{\circ}\text{C}} = 0,670 + 0,02958 \log \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cl}^-)^4}$$

$$E_{100^{\circ}\text{C}} = 0,589 + 0,03702 \log \frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cl}^-)^4}$$

El oxidante más utilizado en la práctica industrial es, lógicamente, el oxígeno, por lo que veamos cuál es la posibilidad de su empleo en nuestro caso:



Su potencial a 25°C vale: $E_o = 1,229$ volt, por lo que

$$E_{25^{\circ}\text{C}} = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log P_{\text{O}_2}$$

Por lo tanto, la condición termodinámica de oxidación, si

$P_{\text{O}_2} = 1$ at, será:

a) en medio acuoso, - para $(\text{Hg}^{2+}) = 10^{-2}$ -:

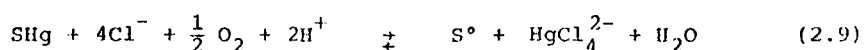
$$\text{pH} \leq 2,96$$

b) en medio cloruro, - para $(\text{HgCl}_4^{2-}) = 10^{-2}$ -:

$$\text{pH} \leq 10,46 + 2 \log (\text{Cl}^-)$$

Las reacciones globales que resultan cuando se dan las condiciones favorables indicadas anteriormente serán:





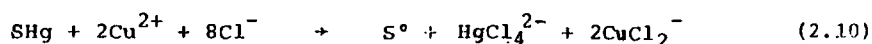
Sin embargo, ninguna de las dos reacciones (2.8) y (2.9), se dan con una velocidad apreciable que pudiera hacer interesante su aplicación industrial, empleando las condiciones de trabajo que se consideran "normales" en este tipo de procesos (presiones del orden de 10 at y temperaturas del orden de los 120°C).

Basándonos en los trabajos de Henglein⁽⁴³⁾, que encontraba un efecto catalítico del cobre sobre la oxidación de la blenda, pensamos en la posibilidad de utilizar este metal como catalizador de la reacción (2.9), hallándose un efecto tan favorable sobre la velocidad de la reacción, que decidimos trabajar en esta línea que aparecía tan prometedora.

Las primeras suposiciones apuntaron al efecto oxidante del ión cúprico, ya que en medio cloruro éste forma un complejo poco estable, mientras que el cuproso forma un complejo muy estable, lo que aumenta considerablemente su potencial normal de oxidación.

De acuerdo con esto, el proceso podría tener lugar según alguna de las siguientes reacciones:

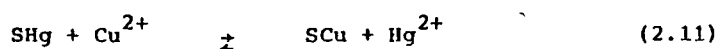
A) Oxidación del SHg por el Cu^{2+} formando CuCl_2^- y HgCl_4^{2-} :



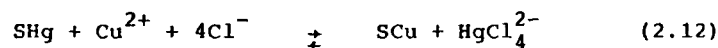
Reacción que, desde un punto de vista termodinámico, no parece posible, ya que:

$$\begin{aligned} \Delta G_{100} &= -8,0 + (-100,1) + 2(-55,5) - (-28,4 + 2 \times 15,7 + 8(-28,9)) \\ &= +9,1 \text{ Kcal.mol}^{-1} = 38,1 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

B) Sustitución del Hg^{2+} por Cu^{2+} en el sulfuro:



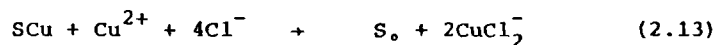
reacción tampoco posible si se comparan los productos de solubilidad⁽⁴⁴⁾, pero que podría pensarse como posible si se considera el complejo de mercurio:



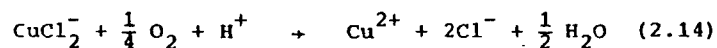
en la que:

$$\begin{aligned} \Delta G_{100} &= -20,9 + (-100,1) - (-28,4 + 15,7 + 4(-28,9)) = \\ &= +7,3 \text{ Kcal.mol}^{-1} = 30,55 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

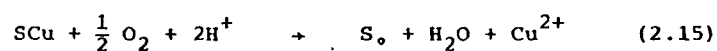
que, en principio, tampoco parece posible pero que, igual que la (2.10), la tendremos en cuenta dado que el valor de ΔG , no es excesivamente alto. El cobre se regeneraría según:



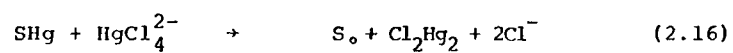
seguida de oxidación del CuCl_2^- por oxígeno:



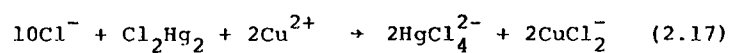
u oxidación directa del sulfuro:



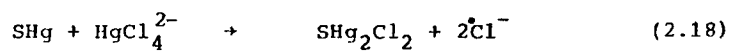
C) Oxidación del sulfuro por el HgCl_4^{2-} una vez iniciada la reacción según (2.12):



y posterior oxidación del Cl_2Hg_2 por el cúprico:

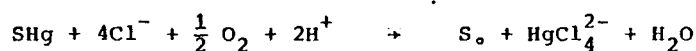


regenerándose posteriormente el cuproso según (2.14)



2.3. Ensayos previos

Como se ha indicado en el párrafo anterior, parecía lógico que, teniendo en cuenta los potenciales de las reacciones (2.6) y (2.7) tuviera lugar de una manera muy favorable la reacción (2.9):



Se dispuso (*) una solución acuosa 1,14 M de cloruro, cuyo pH era igual a 0,5 y su volumen total de 1 litro, a través de la cual se hacía borbotear oxígeno. Se le añadieron 5 gr de SHg y la temperatura se elevó hasta 90°C. Los resultados que se exponen en la fig. 2.1 indican que aunque hay una subida rápida de mercurio en solución, éste se mantiene en un nivel prácticamente constante de 0,15 g/l.

Se repitió la experiencia con las mismas condiciones anteriores, pero añadiendo 0,025 moles de cloruro cúprico. La temperatura fue la de ebullición de la solución (100°C).

Se tomaron muestras cada cierto tiempo y los resultados se pueden ver reflejados en la citada fig. 2.1. Se observó un incremento de mercurio en solución con una gran velocidad en los primeros 60 minutos, que iba disminuyendo paulatinamente en función del tiempo hasta alcanzar, al cabo de unas cuatro horas, un valor prácticamente constante. (curva 2).

El hecho de que la reacción se interrumpiera cuando aún no se había consumido más que una pequeña parte del cinabrio presente,

(*) La técnica experimental se describe en el apartado 2.4 como preámbulo a la experimentación sistemática.

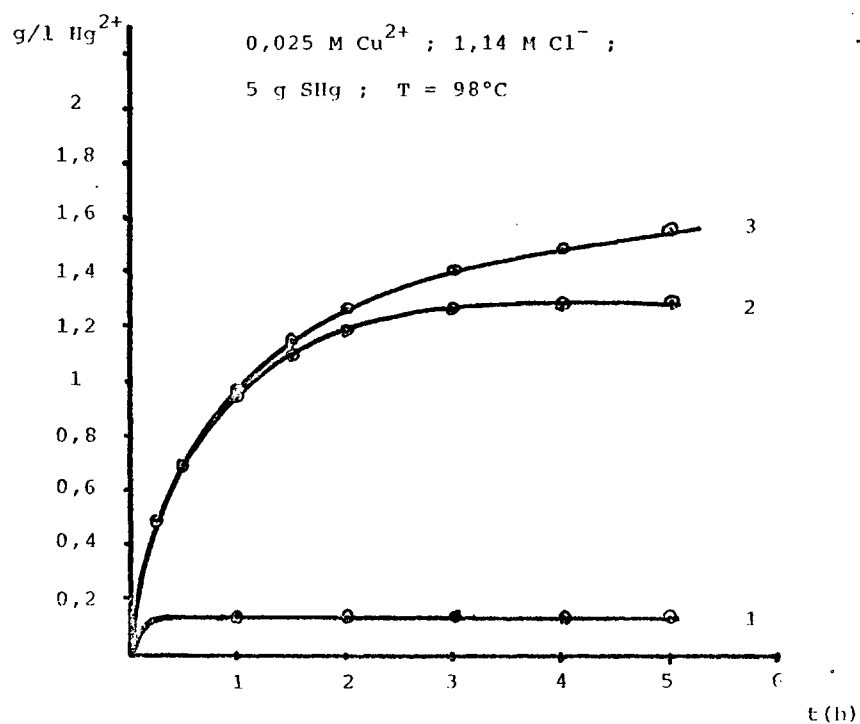
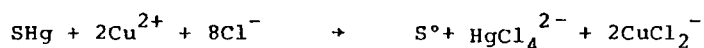


Fig 2.1.- Ensayos previos de lixiviación de sulfuro de mercurio.

1. Oxidación con oxígeno a 98°C. (sin Cu^{2+})
2. Oxidación con Cu^{2+} en atmósfera inerte.
3. Oxidación con Cu^{2+} y oxígeno.

parecía indicar que se acababa otro reactivo, el cual no podría ser el oxígeno que se renovaba constantemente, ni el cloruro que había en gran exceso, ni el hidronio, ya que el pH de la solución no había variado sensiblemente (aumentando la acidez no se notaba efecto apreciable, por otra parte).

Parecía por tanto no quedar más responsable de la reacción que el ión cúprico, pese a que termodinámicamente no era posible, como vimos en la reacción (2.10):



De todos modos y ante lo sorprendente del resultado se repitió la experimentación evitando cuidadosamente la presencia de oxígeno. Para ello, hervimos la solución a la vez que se borbotaba a su través nitrógeno purísimo. Después de aproximadamente una hora, se introducía el Cl_2Cu en forma de solución concentrada, arrastrándose al interior del matraz con la misma corriente de nitrógeno.

Los resultados se reflejan en la misma fig. 2.1. Se puede observar una velocidad de reacción idéntica a la experiencia anterior en el período inicial, pero a partir de aproximadamente una hora se inicia un descenso en dicha velocidad para hacerse 0 a partir de las 4 h de reacción. La temperatura en este caso fue la de ebullición (100°C). El responsable por tanto de la pendiente positiva de la curva 3, era el oxígeno que parecía oxidar de forma constante el cuproso formado, regenerando cúprico el cual volvía a lixiviar más sulfuro, ya que habíamos visto en la curva 1, la influencia casi nula del oxígeno como

agente oxidante único.

Para estudiar otra variable que se intuya de gran influencia, como es la concentración de cloruros, se realizó el ensayo que se describe a continuación:

En él se mantuvieron constantes las condiciones de las anteriores (0,025 M de Cu^{2+} , pH=0,5, temperatura de ebullición de 100°C), pero se aumentó la cantidad de cloruro sódico para que la concentración fuese 2,85 M de Cl^{-} . La atmósfera empleada fue N_2 y los resultados obtenidos se dan en la gráfica 2.2. Al subir la concentración de cloruros (manteniendo constante la cantidad añadida de Cl_2Cu), se observa un nivel de Hg en solución mayor, (2,4 g/l frente a los 1,32 g/l con 1,14 M de Cl^{-}), que alcanzaba un valor constante pasado cierto tiempo, igual que en el caso anterior. Repetida la experiencia en atmósfera de oxígeno (fig. 2.3) se observa una velocidad de lixiviación mucho mayor que en el caso anterior (fig. 2.1 (3)), en que la concentración de cloruros era 1,14 M en lugar de 2,85 M (fig. 2.3).

En resumen, al aumentar la concentración de cloruros aumenta el nivel máximo de mercurio en solución, así como la cinética de la oxidación cuando se emplea oxígeno.

Queda, por fin, para completar este estudio previo conocer la influencia de la concentración de ión Cu^{2+} añadido. En la fig. 2.5 se presentan los resultados obtenidos empleando una solución 0,05 M de Cu^{2+} frente al valor que se dio en la fig. 2.3 de una concentración 0,025 M de Cu^{2+} . En ambos casos, la temperatura

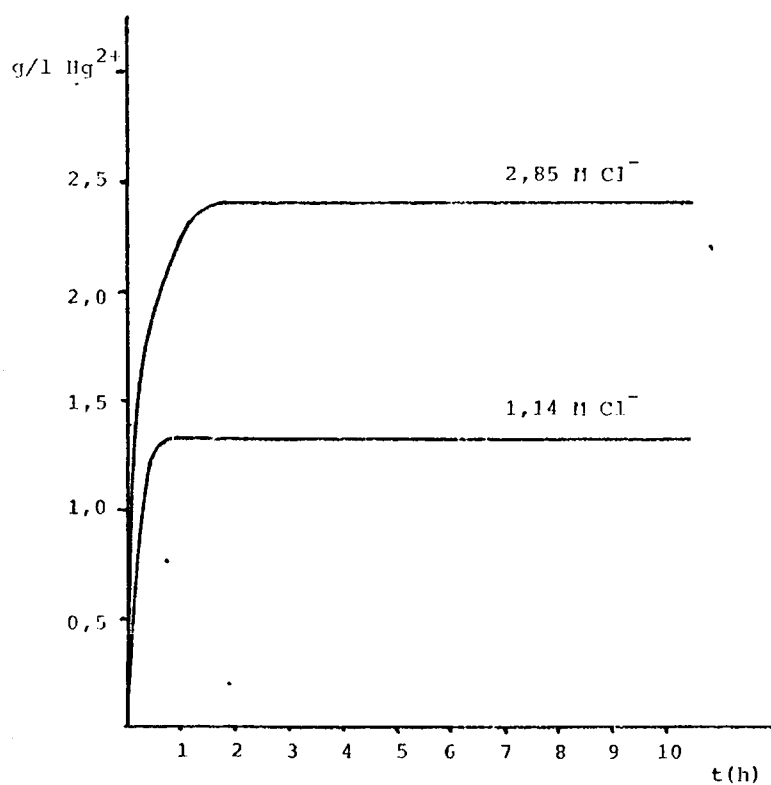


Fig 2.2.- Influencia de los cloruros en la oxidación del sulfuro de mercurio, por el Cl_2Cu , en atmósfera inerte.

(15 g/l de SHg , 0,025 M de Cl_2Cu , pH=0,5, $T=100^\circ\text{C}$)

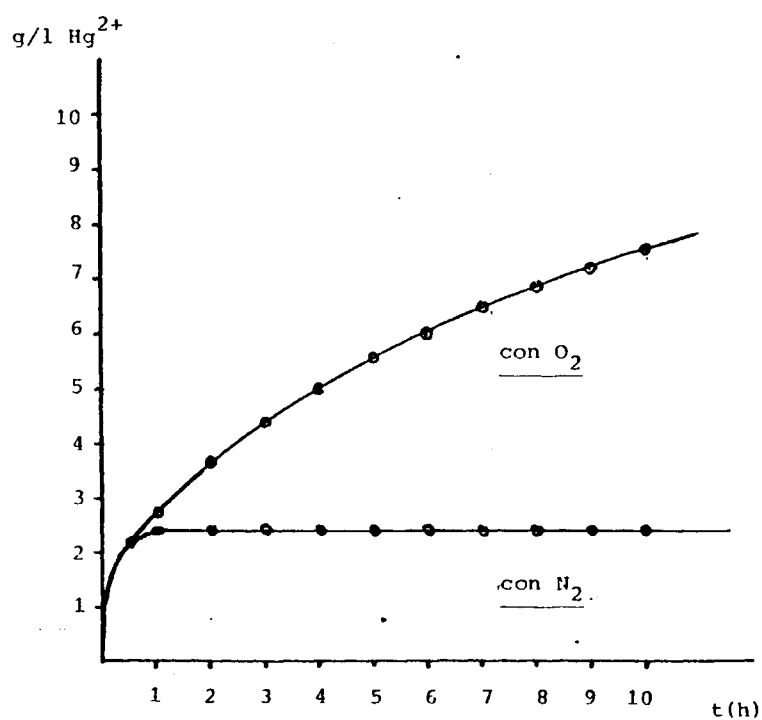


Fig 2.3.- Influencia del oxígeno, en la oxidación del sulfuro de mercurio, en solución 2,85 M de ClNa , 0,025 M de Cl_2Cu , $\text{pH} = 0,5$, $T = 100^\circ\text{C}$, 15 g/l de SHg .

era de 100°C, la concentración de cloruros 2,85 M y el pH= 0,5 .

Como puede observarse, ambas tienen un comportamiento semejante, con una gran velocidad inicial, llegando a un valor de la concentración de mercurio constante con el tiempo. En ambos casos se apreciaba la presencia de azufre elemental en el condensador dispuesto para evitar la evaporación.

En la figura 2.4, puede observarse que la pendiente de las curvas va disminuyendo conforme progresa la reacción.

Puesto que este fenómeno no puede explicarse como agotamiento de un reactivo, cabría pensar en la formación de una capa que recubriera el sulfuro y que fuera aumentando conforme progresa la reacción dificultando cada vez más la difusión de reactivos y/o productos.

Para comprobar si ésto es así, se realizó el ensayo siguiente (fig. 2.6) . Se inició la reacción con una concentración 0,025 M Cu^{2+} y al llegar al valor en el cual se estabilizaba, se le añadió más cúprico hasta llegar a la concentración de 0,05 M de este ión. Se observaba un aumento brusco del mismo tipo que en los momentos iniciales de la reacción, lo que demostraba la reaccionabilidad del sólido presente (SHg) y que no era la impermeabilización progresiva de la superficie la causa de esa detención de la lixiviación.

Para confirmar ésto desde otro punto de vista se preparan dos ensayos. El primero con exceso de sulfuro, (10 g de SHg para 1 l. de solución); se observa que de acuerdo con la canti-

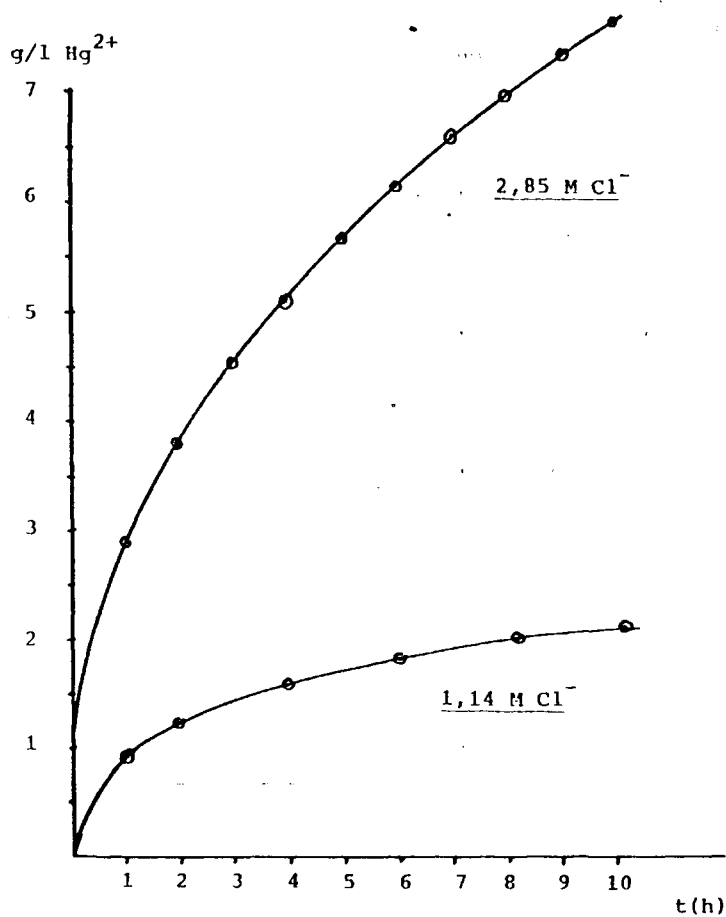


Fig 2.4.- Comparación de los resultados de lixiviación del sulfuro de mercurio, empleando oxígeno, con dos concentraciones diferentes de cloruros.

$0,025 \text{ M Cu}^{2+}$, $\text{pH} = 0,5$, 15 g/l SHg , $T = 100^\circ\text{C}$

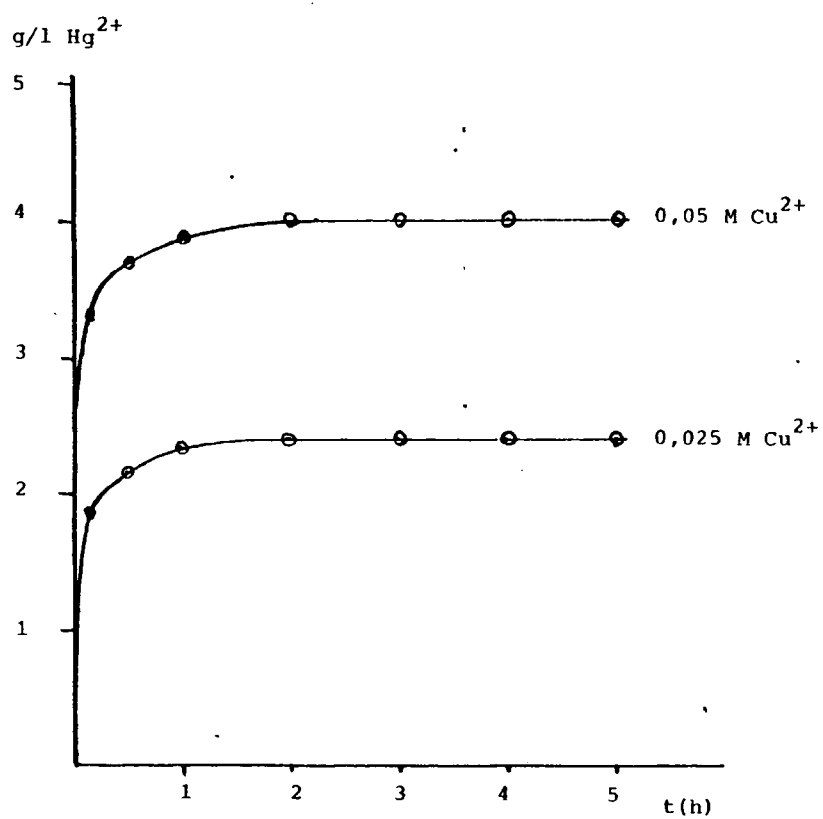


Fig 2.5.- Influencia de la concentración de ión Cu^{2+} , en ausencia de oxígeno. ($T = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 0,5$; $2,85 \text{ M Cl}^-$; 15 g/l SHg).

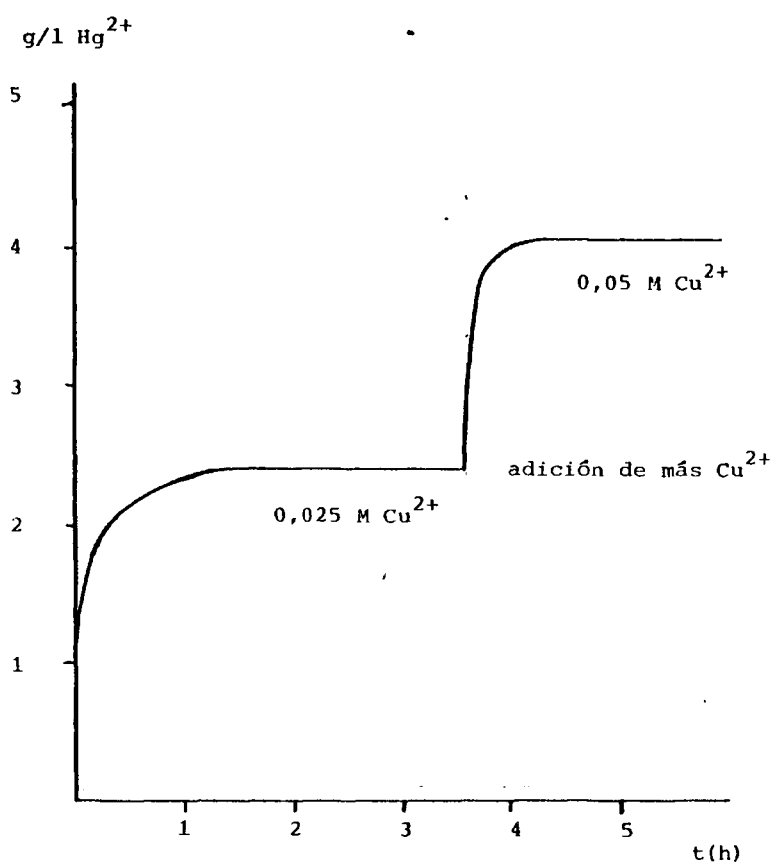


Fig 2.6.- Demostración de la inexistencia de una capa que impida el progreso de la reacción.

(atmosf. inerte, $2,85 \text{ M Cl}^-$, $T = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH}=0,5$.)

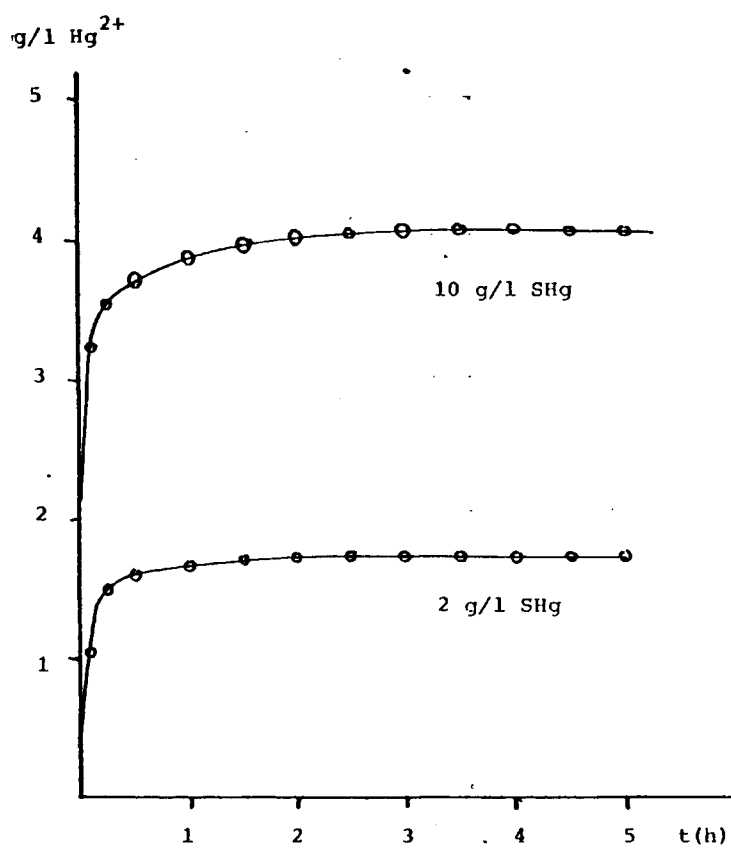


Fig 2.7.- Lixiviación en exceso y defecto de sulfuro de mercurio. ($0,05 \text{ M Cu}^{2+}$, $2,85 \text{ M Cl}^-$, $T=100^\circ\text{C}$, atmósfera inerte, $\text{pH} = 0,5$).

dad de Cu^{2+} y Cl^- , se alcanza un nivel de mercurio en solución de aproximadamente 4 g/l. Teniendo en cuenta que el sulfuro tiene un 86% de Hg sólo se ha lixiviado el 46% de él. Se repite el ensayo (fig. 2.7) empleando sólo 2 g de SHg; si la lixiviación se hubiera detenido por un impedimento superficial, cabría esperar que sólo se lixiviera una fracción del sulfuro. Sin embargo, en éste caso al alcanzarse un nivel de 1,7 g/l se demuestra que se ha disuelto el 100% de sulfuro.

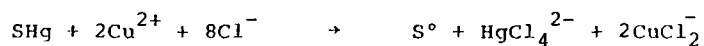
Nos encontramos, pues, con una serie de hechos de difícil comprensión. Una reacción termodinámicamente posible (ecuación 2.9) no se cumple, lo que podía explicarse por un impedimento cinético, pero, por el contrario, una reacción termodinámicamente desfavorable, (ecuación 2.10), tiene lugar aunque con unas limitaciones un tanto inexplicables. El proceso, por supuesto no tenemos noticias de haber sido descrito en la bibliografía. Su dilucidación, objeto de esta Tesis, necesitaba un estudio sistemático que hemos dividido en dos grupos de experiencias. Uno de ensayos en ausencia de oxígeno (aclaración de las razones de la posibilidad de la ecuación 2.10) y otro de ensayos empleando oxígeno a presión (aclaración del valor asintótico de las figuras 2.4 y 2.6) que como veremos se complementarán entre sí para dar lugar a una teoría totalmente congruente no sólo con nuestros resultados, sino también con los parámetros termodinámicos que aparentemente vulnera la ecuación 2.10.

2.4.- Ensayos de oxidación del SHg, con Cu²⁺, en ausencia de O₂, con atmósfera inerte de N₂

Introducción

De los ensayos previos parece deducirse que la oxidación del sulfuro sólo tiene lugar por el ión cúprico y que el oxígeno actúa oxidando rápidamente^(*) el ión cuproso formado, re generando el cúprico.

Por tanto, para conocer por separado el efecto de cada uno de estos reaccionantes, interesaba realizar una serie de experiencias en las cuales sólo actuara como oxidante del sulfuro, el ión cúprico; otra, en cuyos ensayos sólo estuviera presente el oxígeno, y otra en la cual estuvieran presentes ambos reactivos. Para la primera de estas series, se dispuso una atmósfera inerte en el reactor empleando nitrógeno de elevada pureza (SEO; N₂U), y por tanto el único responsable de la oxidación del sulfuro mercúrico sería el cúprico presente en la reacción, cuya concentración decrece en función del tiempo. La ecuación que se pretende estudiar es la 2.10:



(*) La velocidad de oxidación del Cu⁺ por oxígeno en medio cloruro ha sido estudiada por Nord⁽⁴⁵⁾, encontrando: $\log k = 2,4$ mol⁻¹.sg⁻¹, en solución 1M de ClK+ClH, a 25°C e I=1.

Las observaciones de carácter general que cabe mencionar para toda la serie son las siguientes:

a) dado que la gran mayoría de las experiencias se realizaron a la temperatura de ebullición de la solución (a presión atmosférica), se aprecia en el sistema de reflujo, la aparición creciente de azufre elemental, a medida que progresa la reacción.

b) el color de la solución que, al comenzar, tiene el verde característico de las soluciones cúpricas en medio cloruros, va perdiendo paulatinamente el color, lo que sugiere la transformación en cuproso, cuyo complejo Cl_2Cu^+ es incoloro.

c) el pH elegido para la reacción, fue inferior a 3, para evitar la precipitación de compuestos de cobre o mercurio insolubles a pH superiores a este valor como óxidos, oxiclóruos o hidróxidos.

Esta es la razón por la que se ha trabajado fundamentalmente a $\text{pH}=0,5$ ya que como veremos en el apartado correspondiente, el pH no tiene la menor influencia sobre la cinética ni sobre los valores de equilibrio de las reacciones, si se mantiene su valor por debajo de 3.

d) se preparaba la solución acuosa con la cantidad de cloruro sódico y cúprico deseados en cada caso, calentándola hasta alcanzar la temperatura de trabajo fijada para la experiencia.

Se reservaba una pequeña cantidad de solución para introducir el SHg al alcanzar ese valor, borboteando N_2 constantemente a través de la solución para mantener una atmósfera inerte.

e) se empezaba a tomar tiempos desde el momento en que era introducido el sulfuro, sacando muestras a intervalos para poder conocer la evolución del sistema.

f) se analizaban dichas muestras para conocer la evolución de la reacción deteniéndose la experiencia cuando tres muestras consecutivas, con intervalos de 2 horas, tenían el mismo contenido de Hg^{2+} .

g) el SHg utilizado para toda la experimentación era del tipo-reactivo análisis-rojo (panreac) con una superficie específica de $114 \text{ m}^2/\text{Kg}$, medida, empleando un contador de partículas Coulter-Counter.

h) para llevar a cabo las experiencias en ausencia de oxígeno, se eligió un reactor tipo tanque discontinuo con agitación constante, que trabajaba a presión atmosférica y dotado de calefacción controlada lo que permitía trabajar a temperatura también constante.

El reactor elegido era de vidrio pyrex marca Pobel de 2 litros de capacidad, dotado con un agitador tipo áncora, así mismo de vidrio.

El motor utilizado era METROM de 25 W de velocidad variable.

La calefacción era indirecta a través de la pared del reactor empleándose para ello una manta de calefacción marca CLH, equipada con un sistema de control que permitía mantener constante la temperatura de la solución con un intervalo de $\pm 1^\circ\text{C}$, medido con un termómetro de contacto, que actuaba sobre el con

trol de la manta.

En la parte superior del reactor, disponía de una serie de bocas para introducir el termómetro, el gas en presencia del cual se llevaba a efecto la reacción, el condensador a reflujo, así como la toma de muestras de la mezcla heterogénea sólido-líquido (Fig. 2.8.).

Para la toma de muestras se disponía de unos embudos de placa filtrante colocados sobre erlenmeyer cerrados herméticamente con atmósfera de nitrógeno, en los cuales se recibía la muestra (mezcla de solución más sulfuro de mercurio sólido), que era rápidamente filtrada haciendo el vacío (Fig. 2.9.).

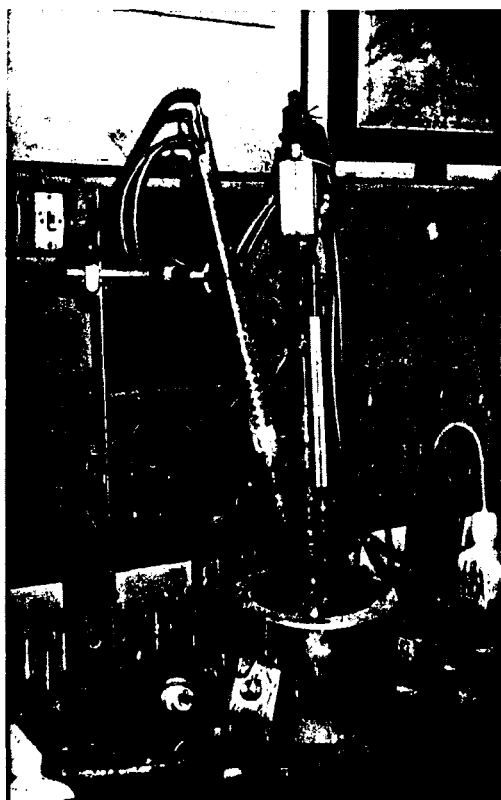


Fig 2.8.- Reactor de vidrio empleado para las experiencias con atmósfera inerte (N_2).

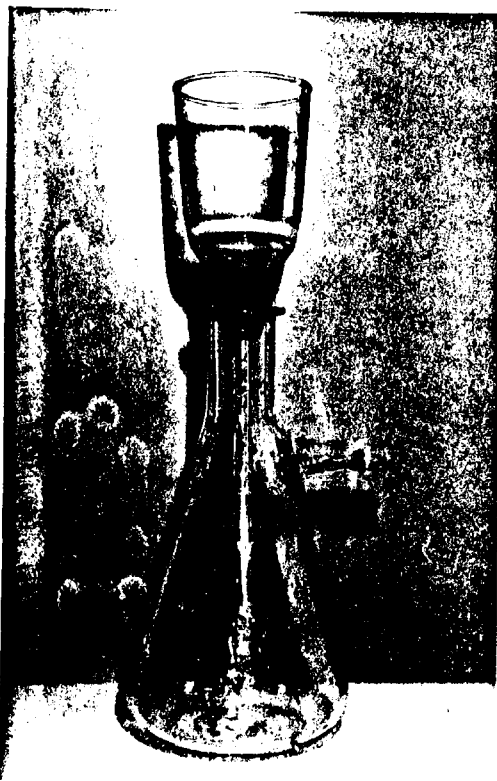


Fig 2.9.- Dispositivo para recogida de muestras en atmósfera inerte.

2.4.1. Influencia de la superficie sobre la cinética y el valor máximo de mercurio lixiviado (valor límite).

Con el fin de determinar la influencia de la superficie del SHg sobre la reacción, se hicieron tres experiencias, en las cuales, la única variable introducida fué la cantidad de sulfuro añadido: 5, 10, y 20 g/l de SHg equivalentes a 0,57 ; 1,14 ; y 2,28 m² por litro, ya que como antes se dijo la superficie específica del sólido empleado en las reacciones era de 114 m²/Kg.

Como puede verse en la figura 2.10, el aumento de superficie afecta sólo a la cinética del proceso favoreciéndola, pero el valor límite no se ve afectado en absoluto.

Como el interés de los ensayos que se realicen, está centrado en el valor máximo de mercurio que se puede lixiviar (valor límite), a pesar de que sea necesario aumentar la cantidad de sulfuro añadido, cuando la concentración de cúprico sea alta, para que haya siempre sulfuro en exceso, de estos ensayos se deduce que el aumento de sulfuro sólido añadido no afectará al valor límite.

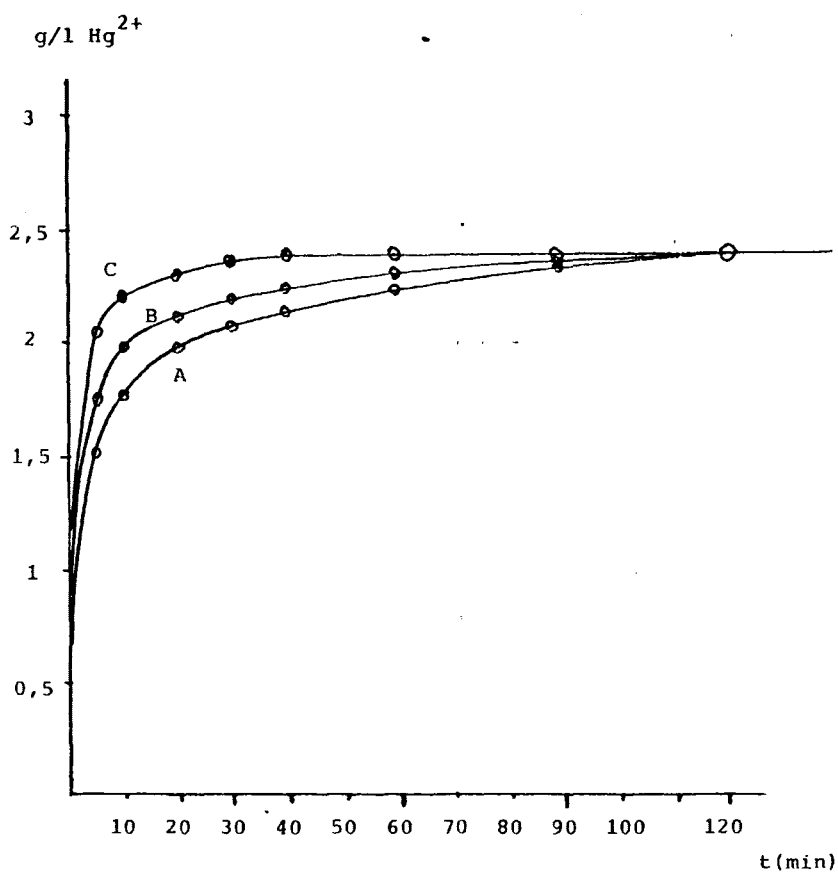


Fig 2.10.- Influencia de la cantidad de sulfuro presente en la reacción.

A = 5 g/l de SHg

B = 10 g/l de SHg

C = 20 g/l de SHg

(0,025 M Cu²⁺, 2,85 M Cl⁻, T = 100°C, pH = 0,5, atmosf. inerte).

2.4.2. Influencia del pH

Es conocida la gran influencia que tiene el pH en la mayoría de los procesos químicos.

Por ello, era lógico plantearse una serie de experiencias con el fin de conocer la influencia de la variación de pH sobre la cinética y el v.límite de los ensayos que íbamos a realizar.

Los resultados se presentan en la figura 2.11, de la que puede deducirse lo siguiente: Siempre que se trabaje a pH inferior a 3, el pH no tiene la menor influencia sobre el v.límite, ni la cinética del proceso.

En las experiencias realizadas a pH superior se obtenían unos precipitados de oxiclорuros de cobre y mercurio que las invalidaban por pérdida en la solución de reaccionantes y productos. Por tanto, el valor de pH en todas las series que se realizan deberá ser menor que 3, y se decidió fijarle en 0,5.

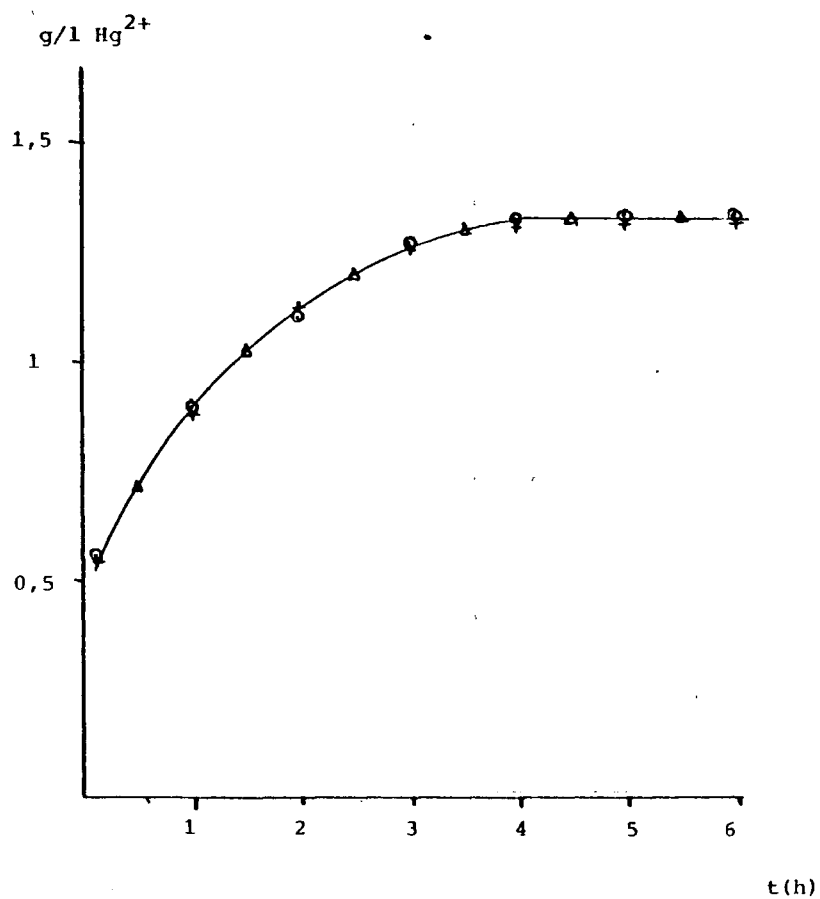


Fig 2.11.- Influencia del pH, en la lixiviación de sulfuro de mercurio.

(1,14 M Cl^- , 0,025 M Cu^{2+} , $T = 100^\circ\text{C}$, atmósfera inerte, 5 g/l SHg).

+ pH = 0,5

Δ pH = 1,5

○ pH = 3,0

2.4.3. Influencia de la concentración de cloruro

Para estudiar a continuación la influencia de la concentración del ión cloruro, hemos realizado dos series de experiencias. En la primera de ellas se ha partido de una concentración inicial baja de cúprico, 0,025 M, siendo la temperatura, la de ebullición de la mezcla en cada caso, que osciló entre los 98,5°C y los 102°C, en función de la concentración salina.

El valor del pH fue de 0,5, y la cantidad de sulfuro añadido en todos los casos fue de 10 gr/l de SHg. Los valores máximos de concentración de Hg^{2+} , alcanzados en solución son los siguientes:

ClNa (g/l)	$\text{Cl}^- (\text{g/l})$	$\text{Cl}^- (\text{M})$	$\text{Hg}^{2+} (\text{g/l})$	$\text{Hg}^{2+} (\text{M}) \times 10^{-3}$
50	40,4	1,14	1,32	6,6
75	55,5	1,56	1,65	8,2
100	70,7	2,0	2,0	9,9
150	101,0	2,85	2,40	12,0
200	131,3	3,70	2,45	12,2

En la figura 2.12 hemos representado la evolución, en función del tiempo, de la concentración de mercurio en solución, observándose una gran velocidad en los primeros momentos, que disminuye paulatinamente a medida que la reacción progresa.

Al cabo de cierto tiempo, la concentración de mercurio no varía aunque se prolongue la experiencia por lo que hemos considerado este valor como de equilibrio. (valor límite).

En la figura 2.13 se han representado los valores de la concentración de Hg^{++} máximos en solución, en función de la concentración de cloruros.

Como esta influencia de la concentración de cloruros tiene mucha importancia para nuestro estudio y los valores de equilibrio se utilizarán después para el cálculo de constantes, se realizó una segunda serie esta vez con una concentración inicial alta de cúprico -0,11M- con el fin de confirmar los valores obtenidos en la primera serie.

De las experiencias realizadas se deduce el siguiente cuadro de valores máximos de la concentración de Hg^{2+} , en solución:

ClNa (g/l)	$\text{Cl}^- \text{ (g/l)}$	$\text{Cl}^- \text{ (M)}$	$\text{Hg}^{2+} \text{ (g/l)}$	$\text{Hg}^{2+} \text{ (M)}$ $\times 10^{-2}$
50	40	1,14	4,8	2,4
75	55,5	1,56	6,3	3,1
100	70,7	2	7,3	3,6
150	100	2,85	9,4	4,7
200	130	3,7	10,5	5,2

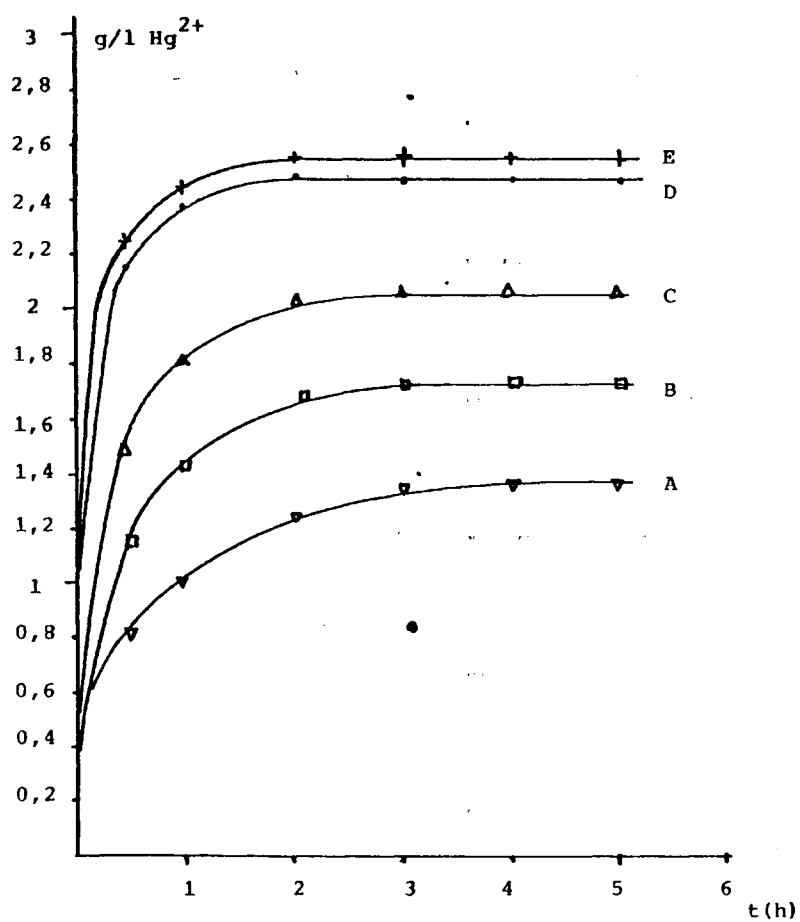


Fig 2.12.- Influencia de la concentración de Cl^- , con concentración baja de Cu^{2+} .
(0,025 M Cu^{2+} , $T = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 0,5$, 10 g/l SHg, atm.inerte)

A = 1,14 M Cl^- ; B = 1,57 M Cl^- ; C = 2 M Cl^- ;
D = 2,85 M Cl^- ; E = 3,7 M Cl^- .

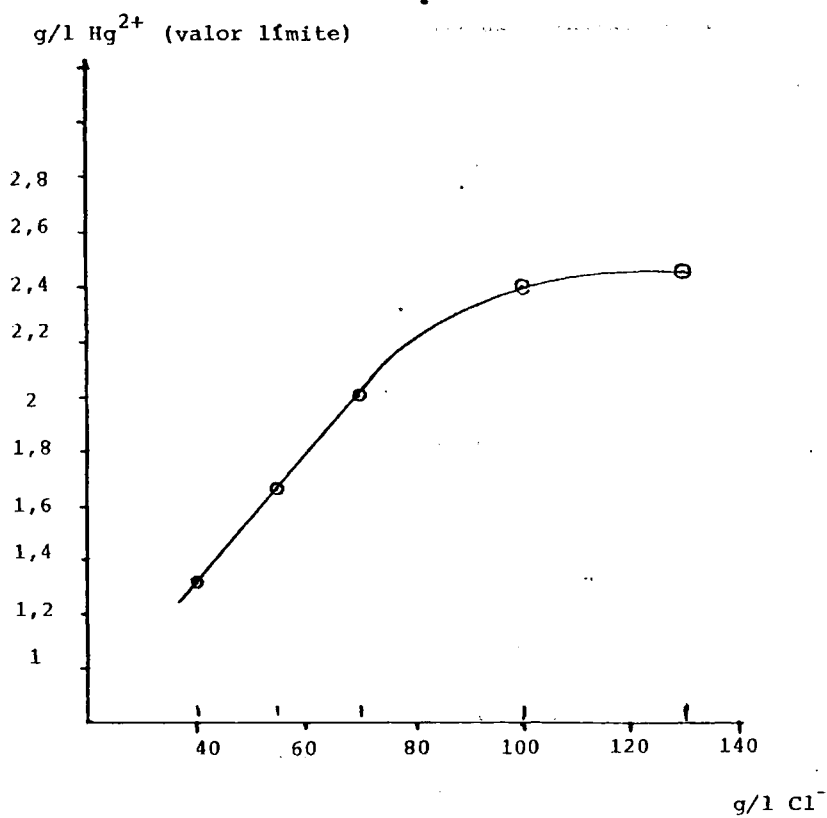


Fig 2.13.- Influencia de la concentración de cloruro sobre el valor de Hg^{2+} máximo alcanzado en solución.
($0,025 \text{ M Cl}^-$, $T = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 0,5$; atmósfera inerte- N_2 -)

En la figura 2.14 representamos los valores de la concentración de mercurio lixiviado frente al tiempo. Como puede verse son similares al caso anterior, pero a medida que es mayor la concentración de Cl^- se alcanza antes el valor límite.

Si representamos como en el caso anterior los valores de la concentración de Hg^{2+} máxima en solución, obtenemos la curva representada en la figura n° 2.15.

En este caso, los valores de Cu^{2+} y Hg^{2+} , son mayores y por tanto se ven menos afectados que en el caso anterior por las variaciones experimentales y de análisis, pero se confirma el tipo de curva representada en la figura 2.13, al comparar ambas en la figura 2.16, donde se han empleado una escala logarítmica. Puede observarse que al aumentar la concentración de Cu^{2+} se obtienen mayores valores de Hg^{2+} lixiviado, en una relación prácticamente lineal hasta que la concentración de Cl^- es del orden de 2,85 M, curvándose después asintóticamente para concentraciones mayores de este anión.

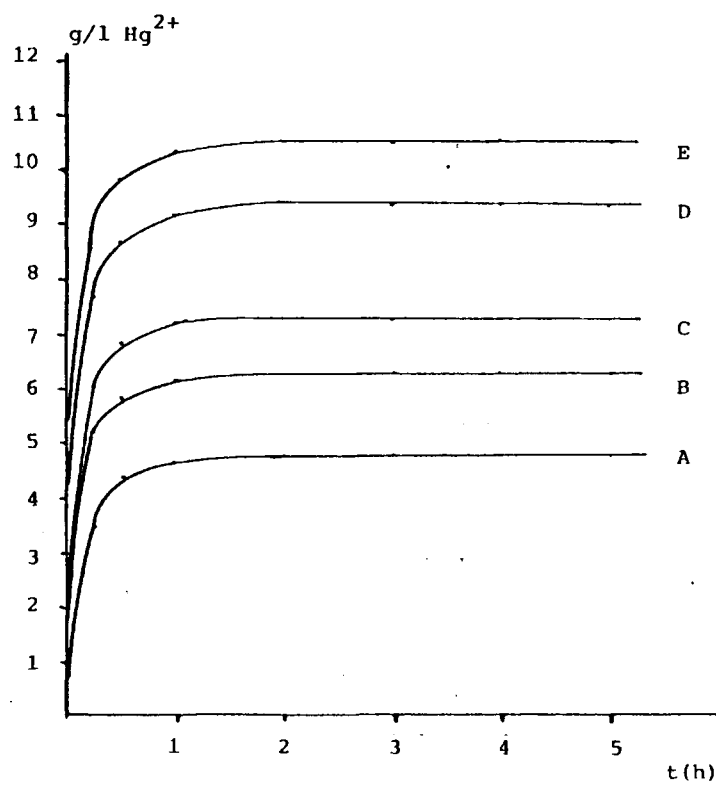


Fig 2.14.- Influencia de la concentración de cloruro, sobre el valor de Hg^{2+} .
($0,11 \text{ M Cu}^{2+}$, 20 g/l SHg , $\text{pH} = 0,5$; $T = 98^\circ - 103^\circ\text{C}$, atmósfera inerte $-\text{N}_2-$)

A = $1,14 \text{ M Cl}^-$; B = $1,57 \text{ M Cl}^-$; C = 2 M Cl^- ;
D = $2,85 \text{ M Cl}^-$; E = $3,7 \text{ M Cl}^-$.

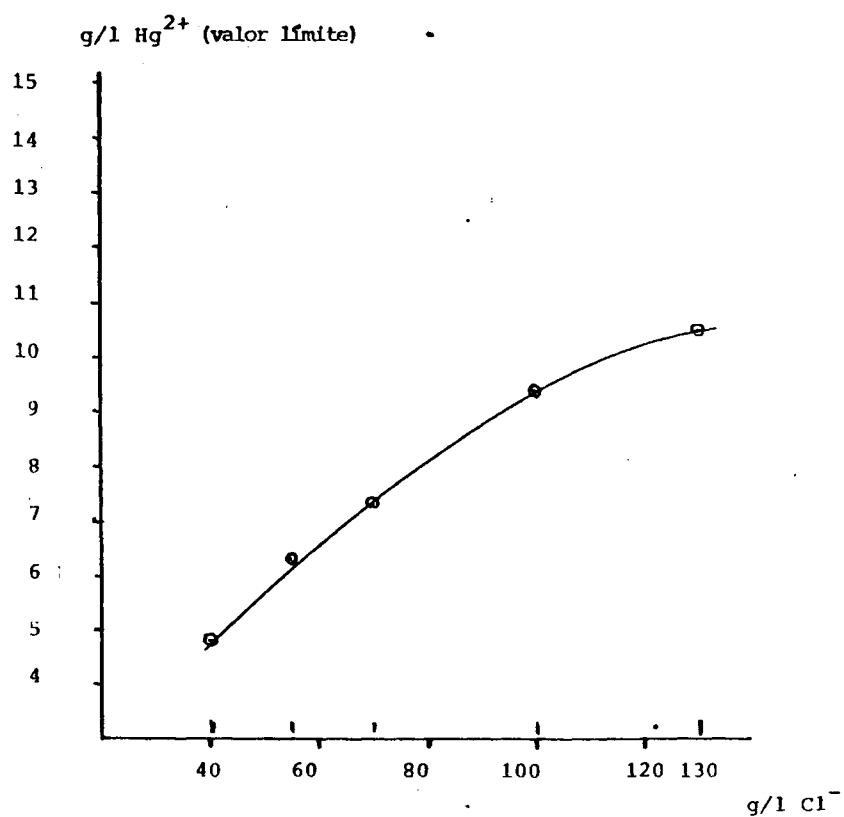


Fig 2.15.- Influencia de la concentración de cloruro sobre el valor de la concentración de Hg^{2+} máxima en solución.

(0,11 M Cu^{2+} ; 20 g/l SHg ; pH = 0,5 ; T = 98°-103°C, atmósfera inerte- N_2 -)

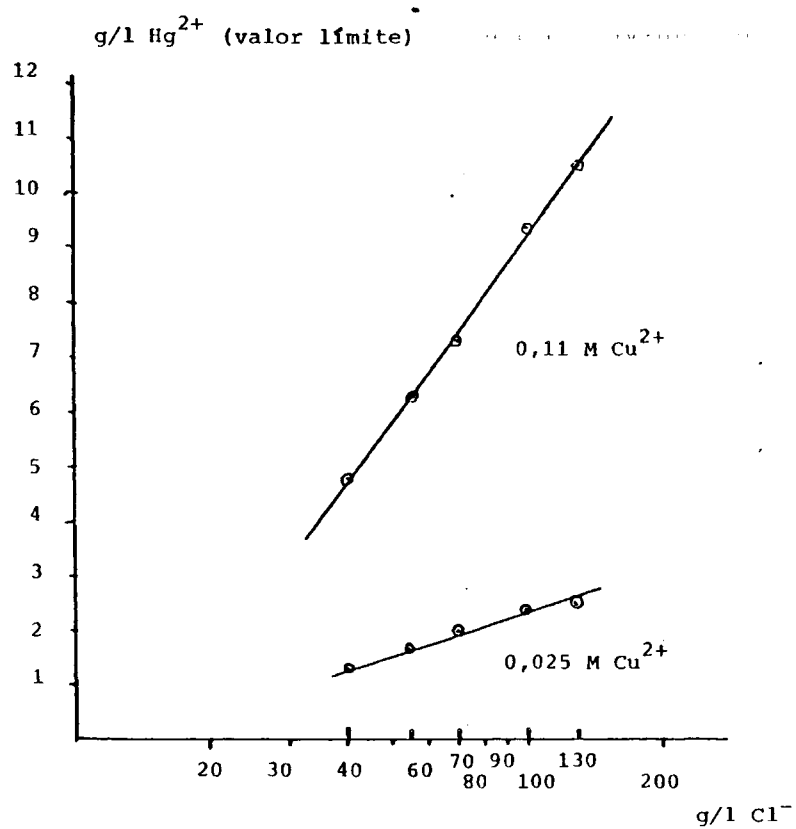


Fig 2.16.- Comparación en escala semilog. de las curvas correspondientes a las fig. 2.13 y 2.15.

2.4.4. Influencia de la concentración inicial de Cu^{2+}

Para estudiar esta variable se hicieron dos series de experiencias con dos concentraciones de Cl^- : 1,14M y 2,85M.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos y las condiciones en las que se realizaron las experiencias.

En el primer grupo de experiencias se mantuvieron constantes la concentración de cloruros (2,85M), la temperatura (100°C), el $\text{pH} = 0,5$, y la atmósfera del sistema (N_2). La cantidad de SHg añadido ha sido de 20 g/l.

Los valores, tanto de cúprico inicial, como de mercurio lixiado al alcanzar el v.límite, se encuentran reflejados en la tabla siguiente:

Cu^{2+} INICIAL (g/l)	Cu^{2+} INICIAL ₂ (M) $\times 10^{-2}$	Hg^{2+} V.LÍMITE (g/l)	Hg^{2+} V.LÍMITE ₂ (M) $\times 10^{-2}$
0,4	0,62	0,77	0,38
0,75	1,18	1,1	0,55
1,587	2,5	2,4	1,2
2,41	3,8	3,3	1,65
3,17	5	4,2	2
4,65	7,32	6,4	3,2
7,0	11	9,4	4,7

En la figura 2.17 se presenta la evolución de las reacciones citadas en función del tiempo y de la cantidad de Cu^{2+} añadido inicialmente.

Si se representan los valores de las concentraciones de Hg^{2+} (valor límite), frente a las de cobre iniciales expresadas en g/l se obtiene una recta de pendiente 1,33 (figura 2.18). Si los valores representados se expresan en concentraciones molares, la pendiente de la recta tiene un valor de $1,33 \times \frac{63,54}{200,59} = 0,421$, pudiendo expresarse por tanto que

$$(\text{Hg}^{2+})_{\text{final}} = 0,421 \cdot (\text{Cu}^{2+})_{\text{inicial}}$$

en las condiciones de trabajo citadas.

En la segunda serie se ha estudiado el comportamiento del cúprico, cuando la concentración de los cloruros es menor que en el caso anterior ($1,14\text{M Cl}^-$), permaneciendo constantes las demás condiciones.

Como puede verse en los valores de la tabla siguiente las concentraciones máximas de Hg^{2+} alcanzadas, son sensiblemente más bajas que en la serie anterior.

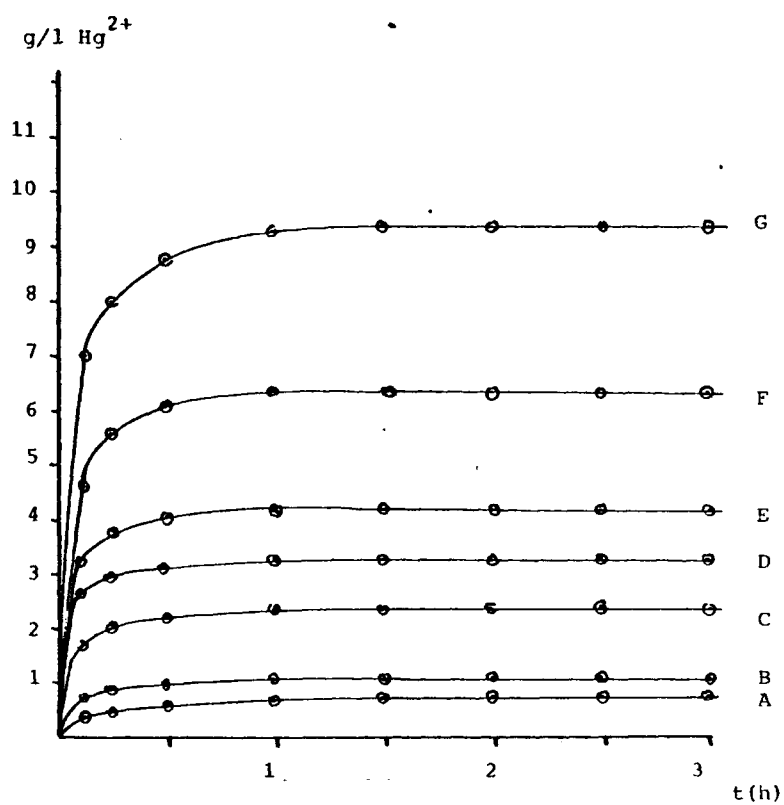


Fig 2.17.- Influencia de la concentración inicial de Cu^{2+} , con una concentración de cloruro 2,85 M. ($T = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 0,5$; 20 g/l SHg, atm.inerte).

A = 0,00625 M de Cu^{2+} ; B = 0,0118 M de Cu^{2+} ; C = 0,025 M
D = 0,038 M de Cu^{2+} ; E = 0,05 M de Cu^{2+} ;
F = 0,0732 M de Cu^{2+} ; G = 0,11 M de Cu^{2+} .

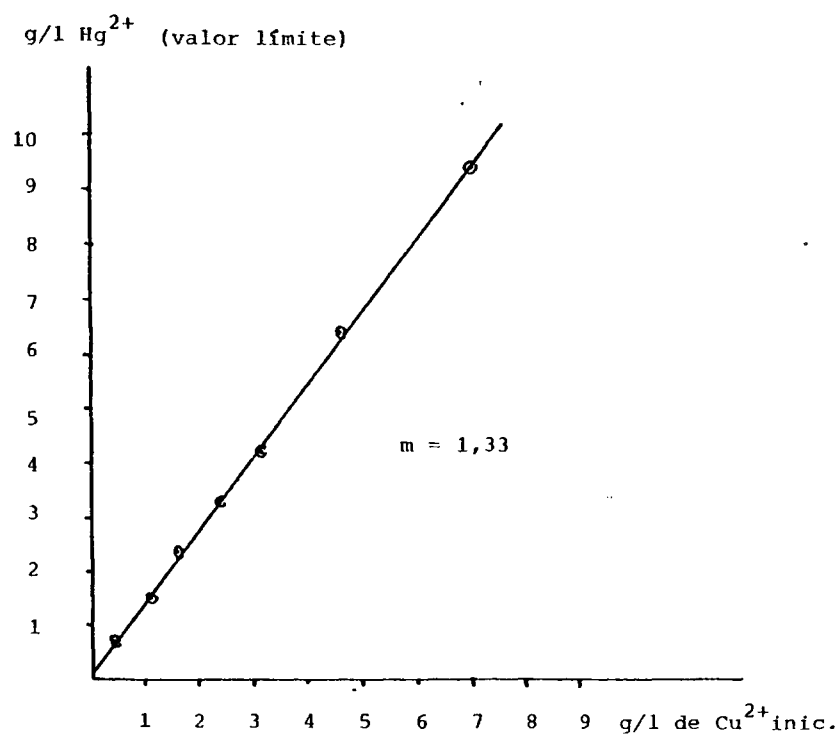


Fig 2.18.- Relación entre la cantidad de Hg^{2+} máxima lixi-
viada (valor límite), y la concentración inicial de Cu^{2+}
añadida.

(2,85 M Cl^- , 10-20 g/l SHg , T = 103°C, pH = 0,5, atm.inerte) .

Cu^{2+} INIC (g/l)	Cu^{2+} INIC (M) $\times 10^{-2}$	Hg^{2+} V.LÍMITE (g/l)	Hg^{2+} V.LÍMITE (M) $\times 10^{-2}$
0,79	1,25	0,78	0,39
1,58	2,5	1,32	0,66
3,17	5	2,2	1,1
4,76	7,5	3,4	1,82
7	11	4,8	2,6

En la figura 2.19 se representa la evolución en función del tiempo de la concentración de Hg en solución. El comportamiento es similar a los casos anteriores con una gran velocidad inicial que decrece paulatinamente hasta alcanzar el valor límite.

Si se representan los valores de la concentración de Hg^{2+} máxima alcanzada, frente a los iniciales de Cu^{2+} se obtiene una recta pendiente 0,65 (figura 2.20). Si la representación es en función de valores molares, la pendiente obtenida es 0,205.

$$[\text{Hg}_{\text{final}}] = 0,205 [\text{Cu}_{\text{añadido}}^{2+}]$$

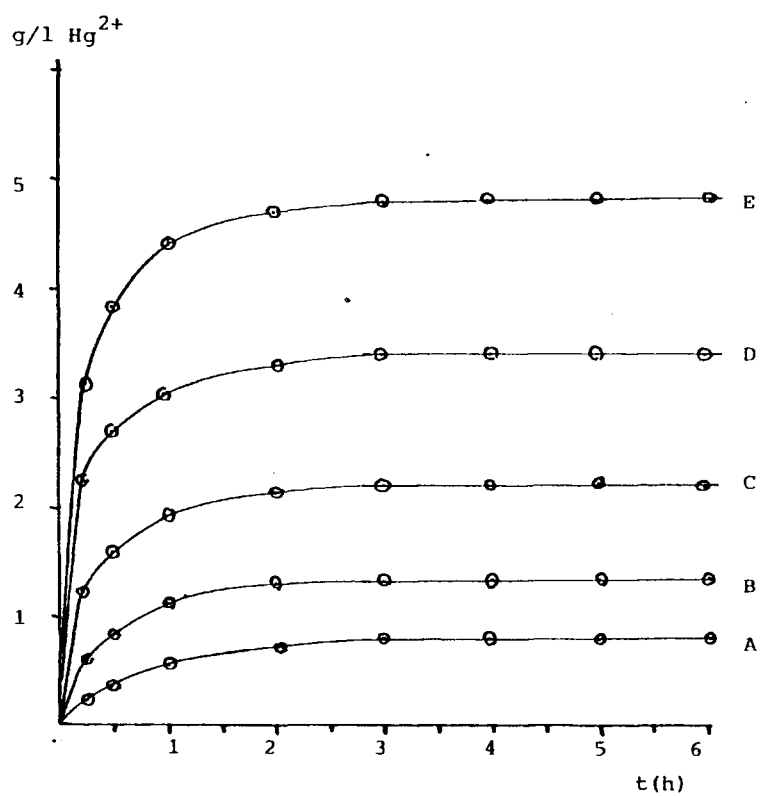


Fig 2.19.- Evolución de la concentración de Hg^{2+} en solución para concentraciones bajas de Cl^- (1,14 M).
 (20 g/l de SHg , pH = 0,5; T = 100°C, atm. inerte- N_2 -)
 A = 0,0125 M de Cu^{2+} ; B = 0,025 M de Cu^{2+} ;
 C = 0,05 M de Cu^{2+} ; D = 0,075 M de Cu^{2+} ; E = 0,11 M Cu^{2+} .

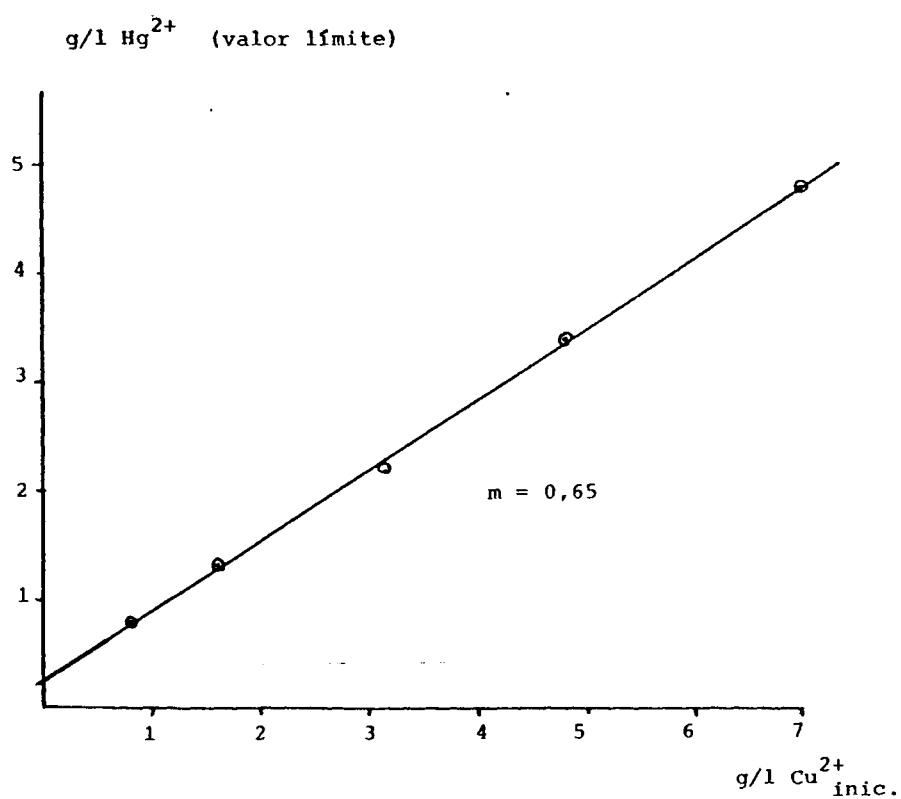
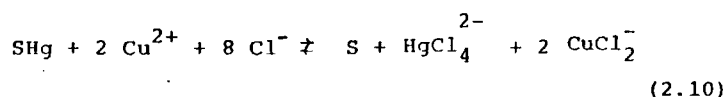


Fig 2.20.- Relación entre la cantidad máxima de Hg^{2+} lixi-
viada y la concentración inicial de Cu^{2+} . (1,14 M Cl^-).

2.4.5. Influencia del ión cuproso

El hecho de que en el transcurso de la reacción el color de la solución va disminuyendo, indica claramente que el ión cúprico, verde azulado, se ha transformado en cuproso (estable en medio cloruro) incoloro. Esto, unido a la formación de azufre elemental, parecía indicar que la reacción transcurre según la ecuación (2.10) pese a que, como ya se indicó en el epígrafe 2.2 el valor de ΔG de $+38,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$ no parecía muy concluyente a favor de esta reacción.

De tratarse de una ecuación de equilibrio:



se tendría:

$$\frac{(\text{HgCl}_4^{2-}) (\text{CuCl}_2^-)^2}{(\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^-)^8} = K$$

donde K, a partir del valor calculado de ΔG a 100°C valdría:

$$K = 4,6 \cdot 10^{-6}$$

Prescindiendo de este valor tan pequeño de K, que podría justificarse como resultado de algún error en la extrapolación e incluso de algún valor incorrecto en la bibliografía, está el dato incuestionable de una influencia negativa sobre la concentración de mercurio en equilibrio del ión cuproso; y no entramos más que en aspecto cualitativo de la fórmula anterior prescin-

diendo de la fuerte influencia que cabría esperar del exponente cuadrático.

Por tanto, después de haber estudiado la influencia cuantitativa de la concentración de ión cúprico y de ión cloruro procedía estudiar la influencia del ión cuproso. Para ello se preparó una solución concentrada de cloruro cuproso, que se conservaba al abrigo del aire en presencia de cobre metálico, para reducir el posible ión cúprico que pudiera haberse formado en la manipulación.

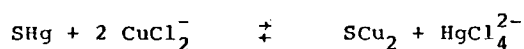
La primera experiencia de esta serie consistió en preparar una solución 1,14 M de Cl^- con 10 g/l de ClH ($\text{pH} = 0,5$) a la que se ha añadido una cierta cantidad de solución cuprosa después de haber desalojado el aire del matraz de reacción. Se calienta la solución a 100°C y mediante una muestra tomada de la solución se comprueba que la concentración de cobre es de 4,65 g/l y se añade el SHg , el cual cambia instantáneamente a color negro. Las muestras tomadas a partir del primer minuto indican un contenido de mercurio de 1 g/l, y 4 g/l de cobre, cifra esta última que indica que se ha consumido 0,65 g/l de cobre.

Se repite esta experiencia poniendo ya en solución 1 g/l de mercurio y la misma cantidad de solución cuprosa (aproximadamente) observándose, al introducir el sulfuro, que éste no cambia ahora de color y que el mercurio en solución en las distintas muestras tomadas se mantiene en el valor de 1 g/l.

Se realiza otra experiencia, esta vez aumentando la concentración inicial de cloruros y manteniendo la misma cantidad de

cuproso y acidez. La nueva concentración de cloruros es 2,85 M. Al añadir el sulfuro, éste vuelve a ennegrecerse rápidamente y como en el primer caso la concentración de mercurio y cobre es la misma en todas las muestras salvo que esta vez la concentración de mercurio es menor, 0,4 g/l, y también menor la cantidad de cobre consumido, 0,225 g/l.

Se observa, pues, como en el caso anteriormente estudiado, que hay también un equilibrio pero que a diferencia de aquel, éste se alcanza muy rápidamente, que los cloruros influyen negativamente sobre el equilibrio y lo que es más importante, en este caso sí hay consumo de reactivo: dos moles de cobre por mol de mercurio lixiado. La reacción que había tenido lugar podría ser:



en la que:

$$\Delta G_{100} = -29,1 - 100,1 + 2 \times 55,5 + 19,7 = 1,5 \text{ Kcal/mol}$$

y la constante de equilibrio (sobre la que no influirían los cloruros):

$$\frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{CuCl}_2^-)^2} = 0,13$$

cifra que equivale a 0,4 g/l de mercurio por g/l de cuproso en solución y que en su orden de magnitud coincide con los valores experimentales dados. La influencia de los cloruros podría muy bien explicarse por su efecto sobre la fuerza iónica del medio

que afectaría desigualmente a un ión divalente que a uno monovalente aparte del exponente cuadrático del factor de actividad del cuproso.

No creemos necesario insistir aquí más sobre el tema, ya que este hecho puede considerarse más como un dato anecdótico al margen del fin perseguido en nuestro estudio. Para cerrar este tema indicaremos que cuando se introduce aire en el matraz inmediatamente la solución se colorea, el sulfuro vuelve a tomar su color rojo y la reacción, como consecuencia de la transformación del ión cuproso en cúprico transcurre como en los casos anteriormente estudiados.

Queda, sin embargo, estudiar qué ocurre cuando coexisten inicialmente cúprico y cuproso. En la fig. 2.21 se observa la disminución de la concentración de equilibrio que se alcanza con una solución 0,025 M de Cu^{2+} , cuando se ha añadido una concentración inicial 0,050 M de Cu^+ , para una concentración de cloruros 1,14 M, y en la figura 2.22 para una concentración de cloruros 2,5 veces mayor (2,85 M). Se ve en ambos casos que pese a que la concentración añadida de cuproso es el doble de la de cúprico, el nivel de equilibrio de mercurio sólo ha disminuido del orden de un 20% cuando lo previsto, de acuerdo con la ecuación de equilibrio mencionada al principio de este epígrafe, sería de más del 50% (si prescindimos del efecto de los factores de actividad debería bajar casi el 75%).

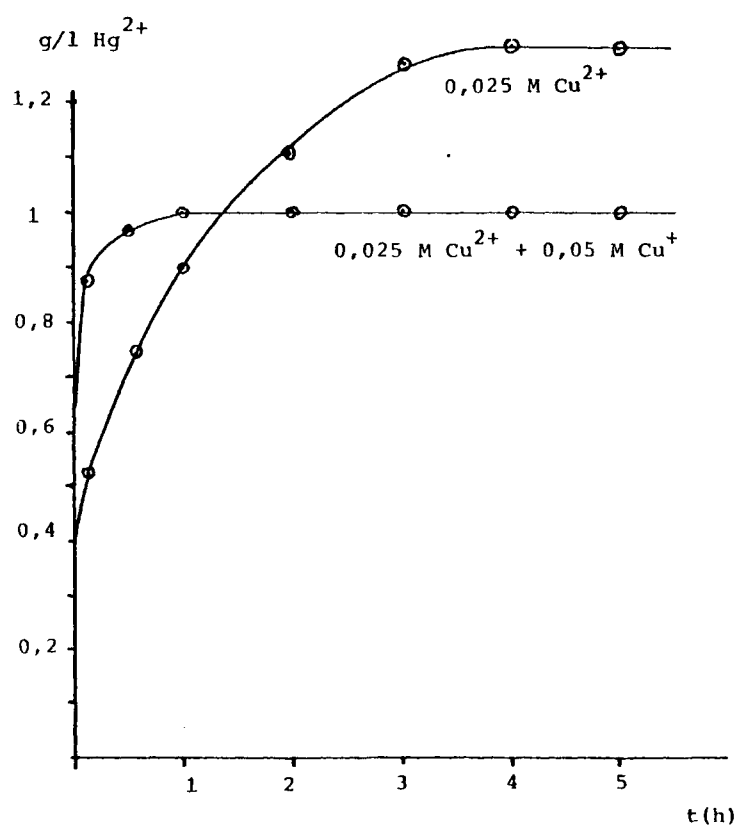


Fig 2.21.- Influencia de la presencia de Cu^{+} en una solución 0,025 M de Cu^{2+} y 1,14 M Cl^{-} .
(10 g/l de SHg, pH = 0,5 ; atmof.inerte, T = 100°C).

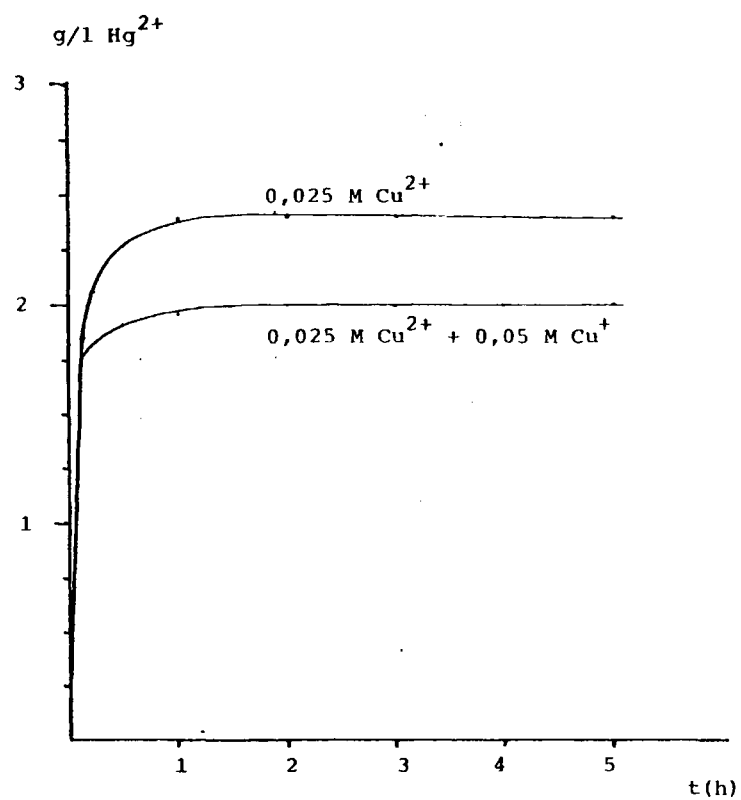


Fig 2.22.- Influencia de la presencia de Cu^{+} en una solución $0,025 \text{ M}$ de Cu^{2+} y $2,85 \text{ M}$ de Cl^{-} .

(10 g/l SHg ; $\text{pH} = 0,5$; $T = 100^{\circ}\text{C}$; atmof.inerte)

2.4.6. Influencia del Hg^{2+}

En el apartado C del epígrafe 2.2 se plantearon como posibles mecanismos de la oxidación del sulfuro las reacciones (2.16) y (2.18) en las que interviene el ión mercuríco.

Igual que en el caso del cúprico se dispuso una solución con 50 g/l de ClNa , 10 g/l de ClH , atmósfera inerte y 100°C , en la cual la concentración inicial de Hg^{2+} analizada fue de 3 g/l. Se introdujo SHg (10 g) y se sacaron muestras en función del tiempo para observar la evolución de la reacción si ésta tenía lugar. Los resultados se reflejan en la figura 2.23, en la cual podemos ver que, si bien hay reacción apreciable, ésta es muy lenta, a pesar de que la concentración de cloruros es baja, lo que favorece la reacción de acuerdo con las ecuaciones anteriores, la temperatura es de 100°C , el pH es el habitual en todas nuestras experiencias, así como la cantidad de SHg , por litro de solución.

Es evidente que se forma un compuesto diferente ya que el color característico del SHg cambia paulatinamente de rojo a naranja, rosa y blanquecino.

Una vez terminada la reacción, se lavó este producto repetidas veces y se analizó con microsonda, cuyas fotografías pueden observarse en la fig. 2.24.

Como se ve en el campo representado en la micrografía 1211, se hacen el barrido con la línea representativa del azufre K_α , (S_{K_α} (xl K) en la micrografía 1212, con la del cloro (Cl_{K_α} xlK)

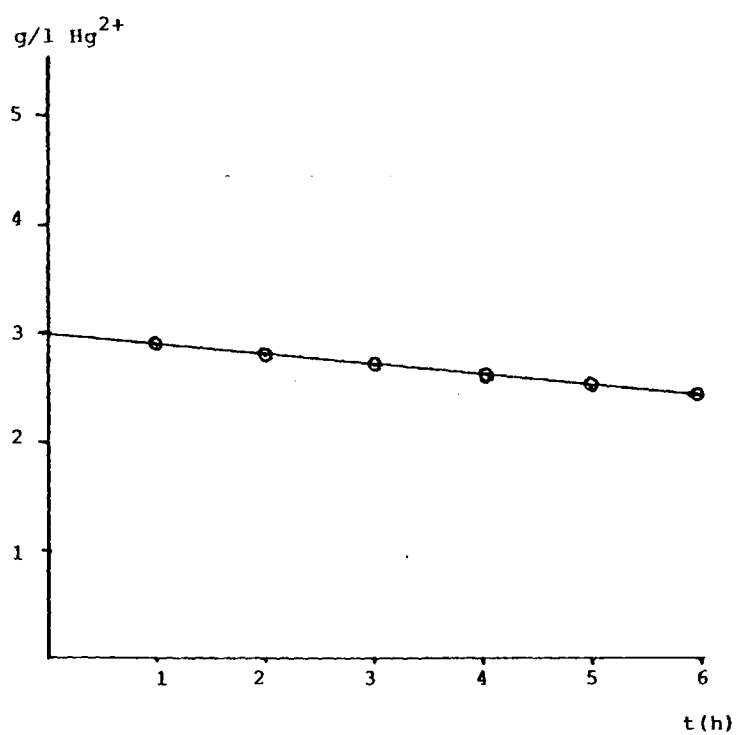


Fig 2.23.- Reacción del HgCl_4^{2-} con el SHg en medio cloruro.

(10 g/l SHg ; 1,14 M Cl^- ; pH = 0,5 ; at.inerte ;
3 g/l iniciales de Hg^{2+})

en la micrografía 1213, con la del mercurio ($\text{Hg}_{L\alpha}$ x1%) en la micrografía 1215, y con la del sodio ($\text{Na}_{K\alpha}$ x1%) en la micrografía 1216.

La última de éstas nos confirma dos cosas:

- a) El lavado ha sido correcto, ya que no se detecta Na.
- b) El cloro presente en la muestra, está formando parte de un compuesto en el que también interviene el S y el Hg.

Analizado por difracción de rayos X, resultó no ser ni Cl_2Hg , ni Cl_2Hg_2 ni ninguna de las dos formas en las que cristaliza el SHg (negro cúbico y rojo hexagonal). Sin que con los datos existentes en la bibliografía pudiera identificarse el compuesto al que correspondían las rayas encontradas.

Es evidente, por tanto, que no se trata de la reacción (2.14) en la que se formaría una capa de $\text{S}^\circ + \text{Cl}_2\text{Hg}_2$ sino la formación de un sulfocloruro que en principio formularemos según (2.13) y cuya identificación se sale de los límites de este estudio.

Para terminar el estudio de la influencia del ión HgCl_4^{2-} , se programaron tres experiencias, en presencia de cobre; una de ellas, sin añadir mercurio a la solución, fijó el valor de equilibrio a alcanzar (2,1 g/l de Hg^{2+}). Conocido este valor se prepararon las otras dos: la primera de ellas añadiendo inicialmente 1 g/l de Hg^{2+} , y la segunda 3 g/l de Hg^{2+} , esto es, cantidades en defecto y exceso respectivamente del valor de equilibrio.

En la primera se alcanzó un valor ligeramente superior a la

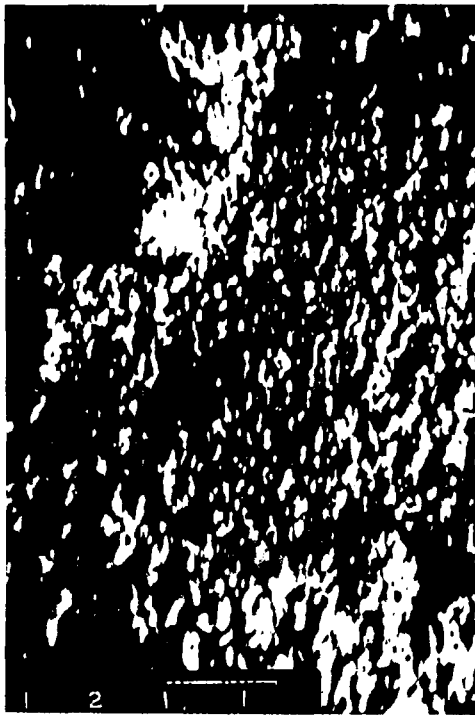


Fig. 2.24.- Campo de barrido para investigar su composición cualitativa mediante el empleo de microsonda.

Campo x 1000 aumentos

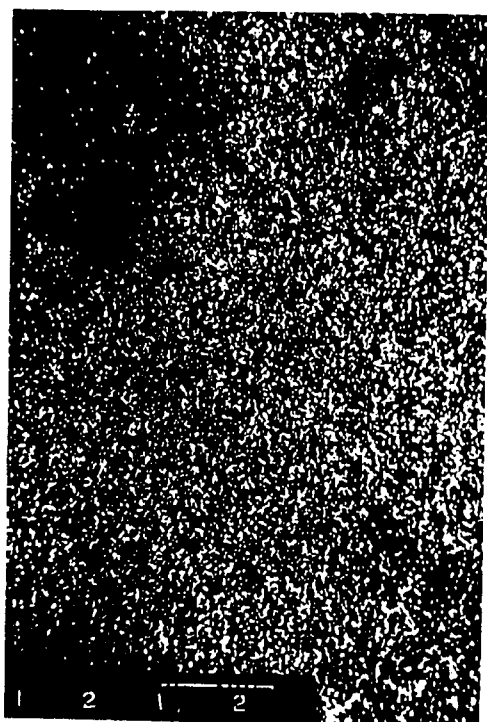


Fig. 2.24 (cont).- Barrido del campo con la línea K_{α} del S

(x 1000 aumentos)

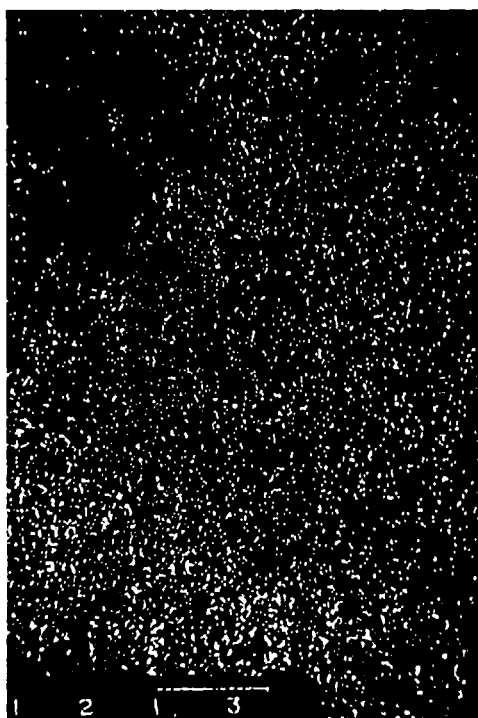


Fig. 2.24 (cont).- Barrido del campo con la línea K_{α} del Cl.

(x 1000 aumentos)

-82-

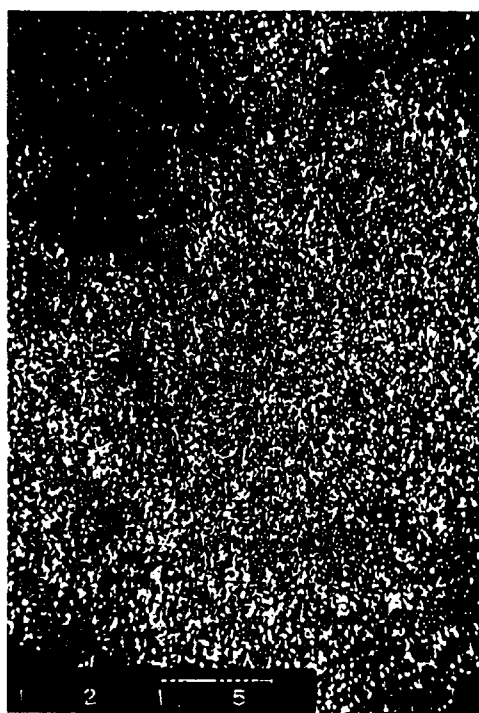


Fig. 2.24 (cont).- Barrido del campo con la línea L_{α} del Hg

(x 1000 aumentos)



Fig. 2.24 (cont).- Barrido del campo con la línea K_{α} del Na

(x 1000 aumentos)

experiencia "patrón" (2,3 g/l de Hg^{2+}), mientras que en la segunda no se modificó en absoluto con el paso del tiempo la concentración de Hg^{2+} añadido inicialmente.

Los resultados experimentales se encuentran recogidos en la figura 2.25.

Es de señalar que en presencia de cúprico no se apreciaba la formación del sulfocloruro mercurio, a la vista de los análisis, o tiene lugar en una extensión mucho menor que en ausencia de cobre.

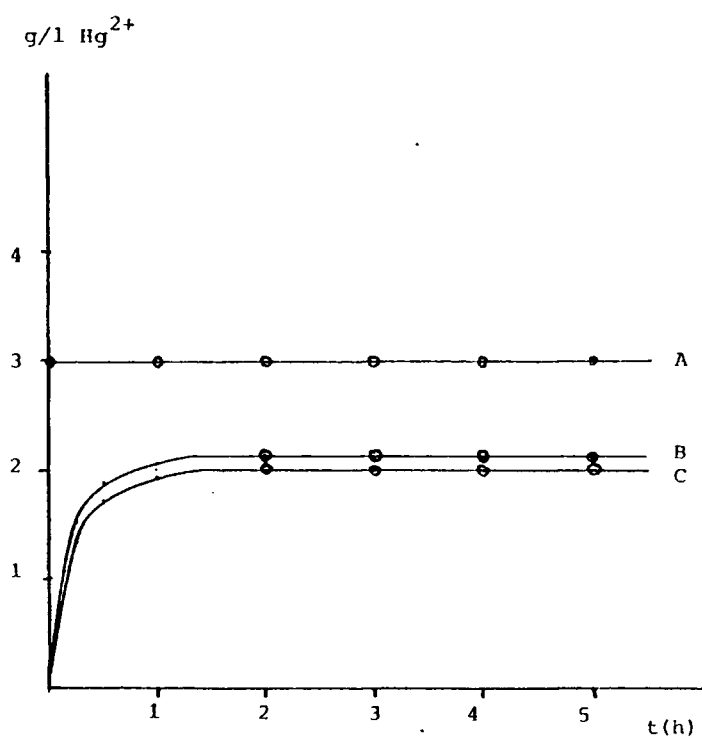


Fig 2.25.- Influencia de la adición inicial de cloruro mercúrico a la solución.

A = 3 g/l de Hg^{2+} ; B = 1 g/l de Hg^{2+} ; C = 0 g/l Hg^{2+} .

2.4.7. Influencia del ión sulfato

En experiencias de cierta duración, a medida que ésta transcurría, era evidente que, junto a la oxidación del sulfuro a azufre, la posibilidad de que la oxidación progresara hasta sulfato no debía descartarse.

En el análisis de las soluciones obtenidas en estas condiciones, se encontraron pequeñas cantidades de sulfatos que nunca superaron el equivalente al 3% del azufre-sulfuro oxidado a azufre.

A pesar de ello se hicieron una serie de ensayos con cantidades crecientes de ión sulfato, para ver la posible influencia de este ión en la reacción global.

El resultado de las mismas se refleja en la figura 2.26, donde se puede ver que no tiene ninguna influencia sobre el equilibrio de la reacción estudiada.

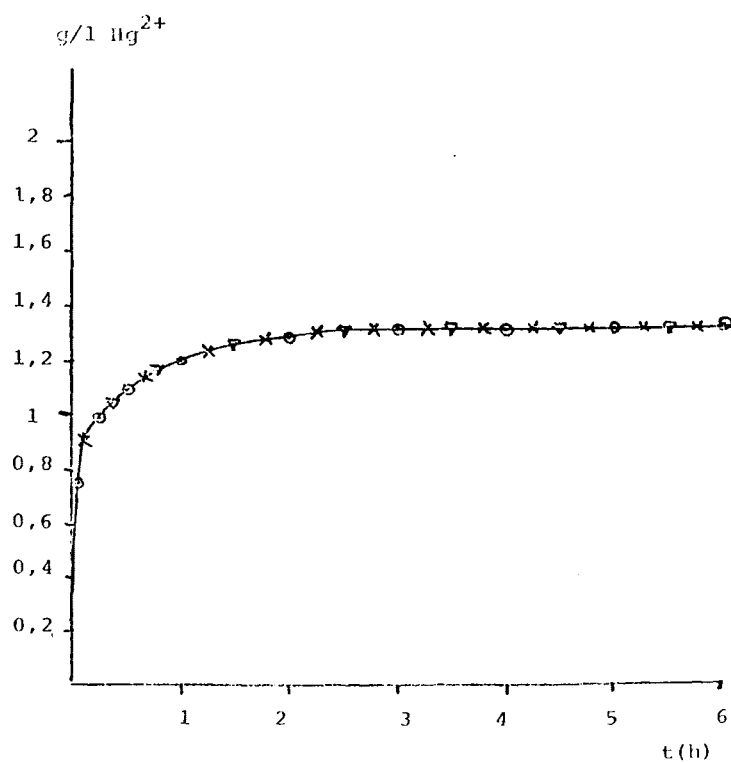


Fig 2.26.- Estudio de la posible influencia de los iones SO_4^{2-} sobre la lixiviación de SHg , en medio cloruro.

(1.14 M Cl^- ; 0.025 M Cu^{2+} ; pH = 0.5; T = 100°C ; at. inerte)

Δ 30 g/l de SO_4^{2-} ; \times 10 g/l de SO_4^{2-} ; \odot sin SO_4^{2-} .

2.5. Ensayos en atmósfera oxidante

2.5.1. Técnica experimental

El grupo de experiencias que se van a exponer a continuación se realizaron en aparatos diferentes, ya que dada la corrosividad del medio y la exigencia de trabajar con presión de oxígeno, aconsejaba el empleo de un autoclave cuyas partes en contacto con la solución fueran de titanio.

El aparato empleado fue uno de 4,5 litros de capacidad marca Andreas Hoffer, dotado de toma de muestras, refrigerante interno, agitación, y medida de temperatura así como de entrada de gases, susceptible de trabajar hasta 200°C y 50 Kp/cm². La calefacción era exterior por resistencias y el control de temperatura se consigue mediante un sistema transistorizado que conecta y desconecta automáticamente la calefacción. Este sistema permite mantener la temperatura durante todo el tiempo que se desee con ± 1 °C de desviación. (Fig. 2.27).

Se disponía asimismo de registro y control visual de temperaturas independientes, para poder conocer en cualquier momento el valor absoluto de ésta y el tiempo de duración del ensayo (a veces superior a 24 horas).

La recogida de muestras se hacía filtrando inmediatamente la mezcla sólido-líquido que salía del reactor, previa purga.

El análisis de la misma se realizó por el mismo procedimiento empleado en los casos anteriores, utilizando un Perkin-

-89-

-Elmer 403 (fig. 2.28) con cámara de cuarzo y sistema de borboteo, reduciendo la muestra con Cl_2Sn (fig. 2.29).

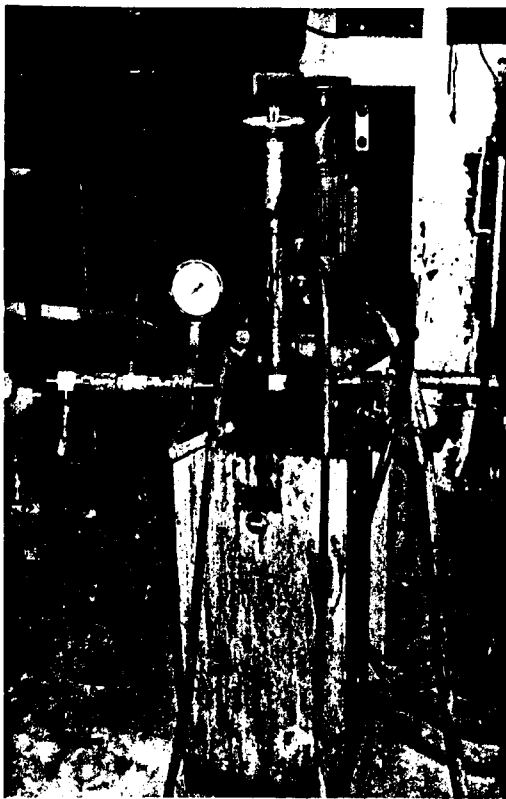


Fig 2.27.- Autoclave de titanio Andreas-Hoffer, para realizar las experiencias en atmósfera oxidante.

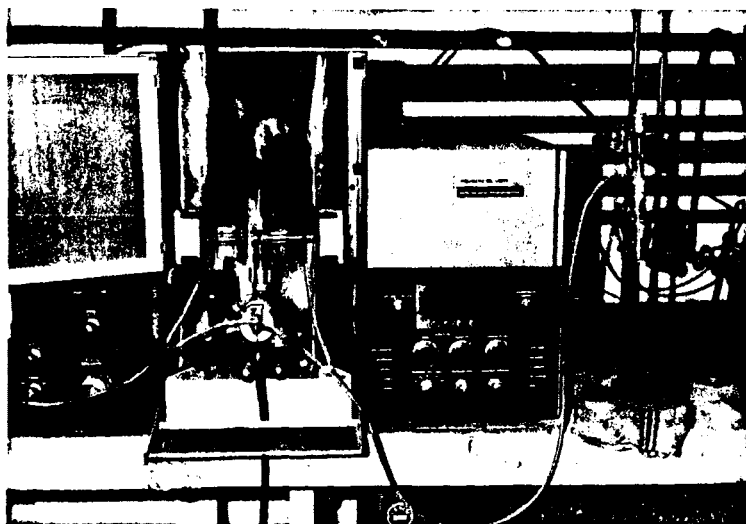


Fig 2.28.- Espectrofotómetro de absorción atómica
dotado de cámara de cuarzo para análisis
de mercurio, en muestras líquidas.

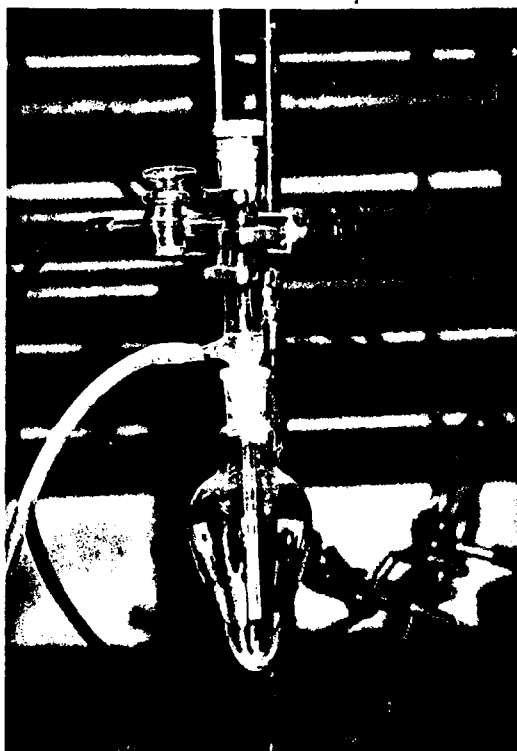


Fig 2.29.- Sistema de borboteo para reducción del mercurio en muestras líquidas, mediante adición de Cl_2Sn .

2.5.2. Plan de trabajo

Se ha podido observar que casi todas las experiencias realizadas en atmósfera inerte lo fueron a 100°C. En esta serie de experiencias, se amplió el ensayo a cuatro temperaturas: 80, 90, 100 y 110°C.

Por lo que respecta a las concentraciones de cloruros, fueron también cuatro: 1,14M; 2M; 2,85M y 3,7M.

Para cada rango de estas concentraciones se utilizaron dos concentraciones de cúprico, que se indican en cada caso.

Se hicieron varias experiencias previas para determinar la presión de oxígeno necesaria para asegurar una perfecta oxidación del cúprico, y se encontró que no era necesario trabajar por encima de 5 Kg/cm² de presión, por lo que en todas las experiencias se ha utilizado esta presión.

El pH se mantuvo ácido añadiendo 10 g/l de ClH, igual que en las experiencias de atmósfera inerte, ya que habíamos visto su nula influencia en las reacciones que se están estudiando.

2.5.3. Oxidación del sulfuro de mercurio en medio cloruros,
utilizando exclusivamente oxígeno a presión.

Estas experiencias eran absolutamente necesarias para conocer el comportamiento del oxígeno como único oxidante del sulfuro en las condiciones de trabajo que luego íbamos a realizar las demás experiencias con cúprico, y poder así cuantificar la influencia de ambos.

Las condiciones en las que se trabajó, fueron aquellas que presumiblemente favorecieron más la oxidación del sulfuro: máxima concentración de cloruros (3,7 M), $p_d = 0,5, 5 \text{ Kg/cm}^2$ de O_2 , y 15 g/l de SHg.

En las figuras (2.30, 2.31, 2.32 y 2.33) se representan las gráficas correspondientes para cada temperatura.

Como puede verse hay una oxidación constante del sulfuro en todos los casos, cuya velocidad es mayor a medida que aumenta la temperatura de trabajo.

Estas velocidades son, por g/l de SHg añadido:

$$r_{80^\circ\text{C}} = 0,26 \text{ mg/h.}$$

$$r_{90^\circ\text{C}} = 0,8 \text{ mg/h.}$$

$$r_{100^\circ\text{C}} = 2,6 \text{ mg/h.}$$

$$r_{110^\circ\text{C}} = 8,3 \text{ mg/h.}$$

Sin embargo, al repetir estas mismas experiencias, con una concentración inicial de Hg^{2+} de 5 g/l, no se observa lixiviación alguna al cabo de 24 h.

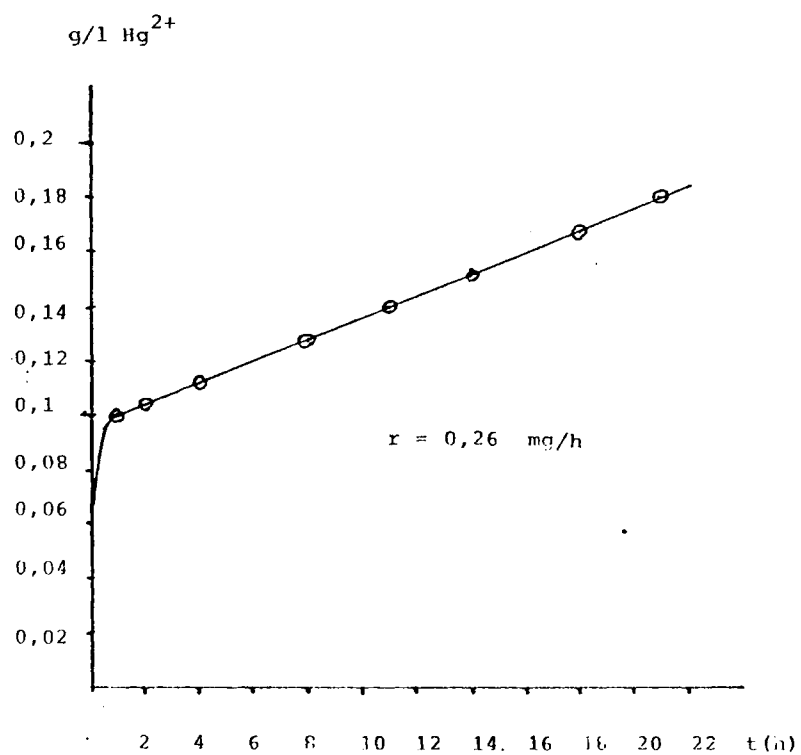


Fig 2.30.- Lixiviación del SHg por el oxígeno a 80°C.
(3,7 M Cl^- ; pH = 0,5 ; 5 Kp/cm^2 de O_2 ; 1 g/l SHg).

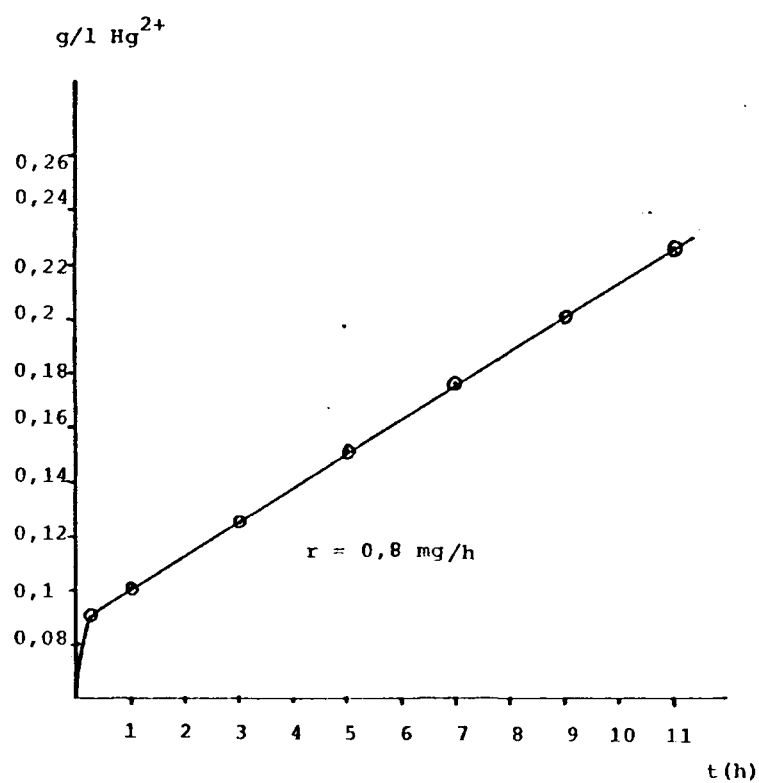


Fig 2.31.- Lixiviación del SHg por el oxígeno a 90°C.
 (3,7 M Cl^- ; pH = 0,5 ; 5 kp/cm^2 de O_2 ; 1 g/l de SHg).

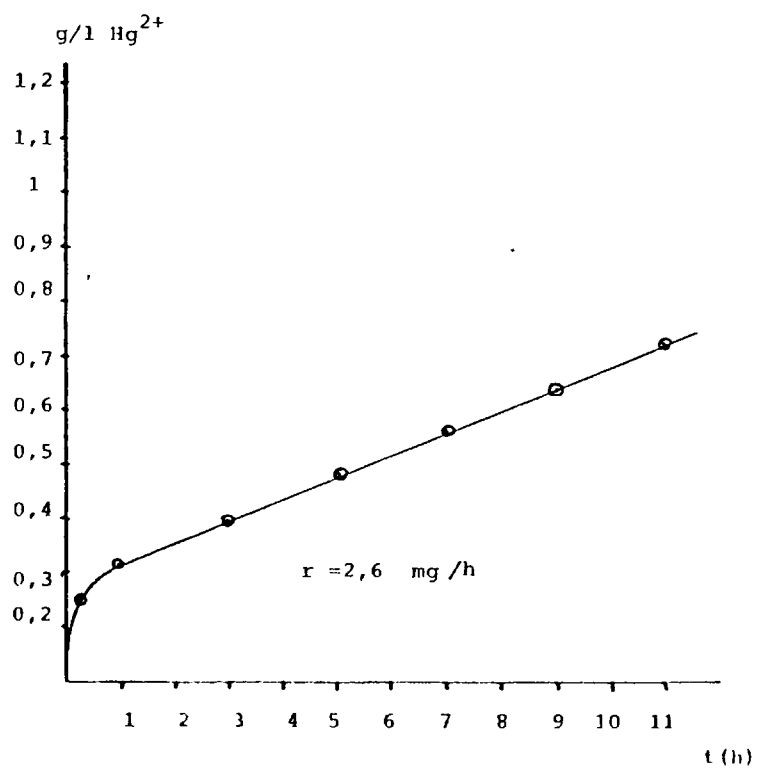


Fig 2.32.- Lixiviación del SHg por el oxígeno a 100°C.
 (3,7 M Cl^- ; pH = 0,5 ; 5 Kp/cm² de O_2 ; 1 g/l de SHg).

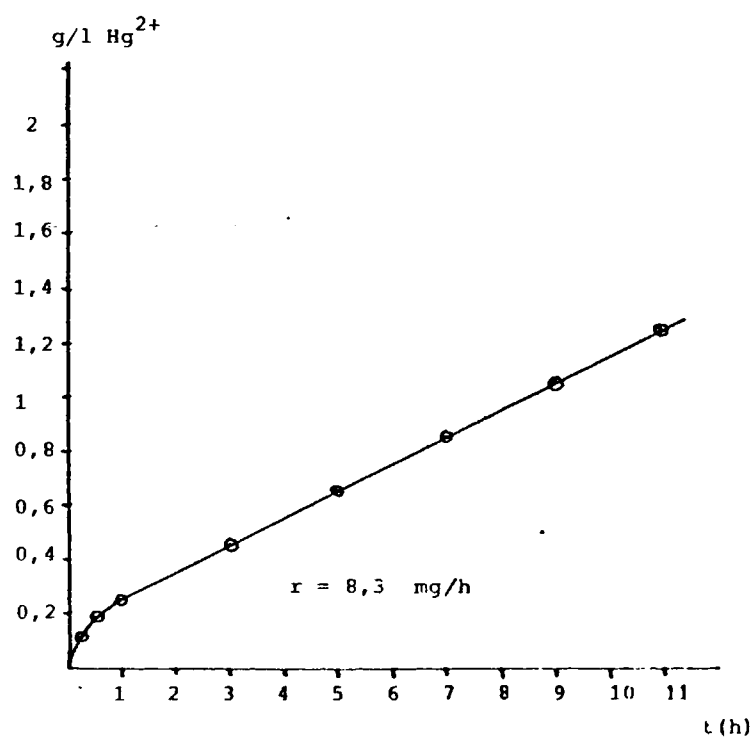


Fig 2.33.- Lixiviación del SHg por el oxígeno a 110°C.
(3,7 M Cl^- ; pH = 0,5; 5 Kp/cm² , 1 g/l de SHg).

2.5.4.- Serie de experiencias con cúprico y oxígeno a presión.

2.5.4..1.- Serie 1,14 M de Cl^- .

En las experiencias realizadas de esta serie, se utilizaron dos concentraciones de Cu^{2+} :

1,75 g/l (0,0275 M) y 3,20 g/l (0,0504 M)

La cantidad del SHg añadido fue en todos los casos de 20 g/l.

Es interesante destacar ahora que, a diferencia con las que acabamos de ver en el Cap. 2.5.3., en estas experiencias se alcanza un verdadero equilibrio que no se modifica por el paso del tiempo, aunque las reacciones se prolonguen 24 horas después de haber alcanzado los valores representados de ese equilibrio tampoco se observa modificación de pH o variación en la concentración de cúprico. ($\text{pH}=0,5$; $\text{PO}_2=5 \text{ Kp/cm}^2$).

Se observa una evolución en el color del sólido filtrado al extraer las muestras, desde el rojo característico del sulfuro de mercurio al blanco, pasando la gama de naranjas cada vez más blanquecinos. Los análisis de microsonda indican idéntica composición en las muestras citadas anteriormente en el caso de atmósfera inerte.

Las curvas obtenidas experimentalmente son asintóticas con un valor denominado límite, en las cuales la presencia de oxígeno no afecta al mismo. Fig. 2.34 y 2.35.

Los valores de Hg^{2+} en el equilibrio son los siguientes:

t°C	Cu ²⁺ (g/l)		K		
	1,75 g/l	3,2 g/l	$K = \frac{\text{Hg}^{2+}}{(\text{g/l}) \text{ Cu}^{2+}}$	$K = \frac{(\text{Hg}^{2+})}{(\text{M}) (\text{Cu}^{2+})}$	log _K M
80°C	1,1 g/l Hg ²⁺	2 g/l Hg ²⁺	0,625-0,628	0,2	-0,7
90°C	1,4 "	2,6 "	0,8 -0,812	0,25	-0,6
100°C	2,7 "	4,7 "	1,543-1,56	0,49	-0,31
110°C	6,3 "	11,5 "	3,6 -3,59	1,14	0,05

Puede comprobarse que para cada temperatura hay una relación constante en el equilibrio entre el valor de la concentración de Cu²⁺ y el de Hg²⁺, que varía al modificar la temperatura.

$$\text{Hg}^{2+} = k(\text{Cu}^{2+})$$

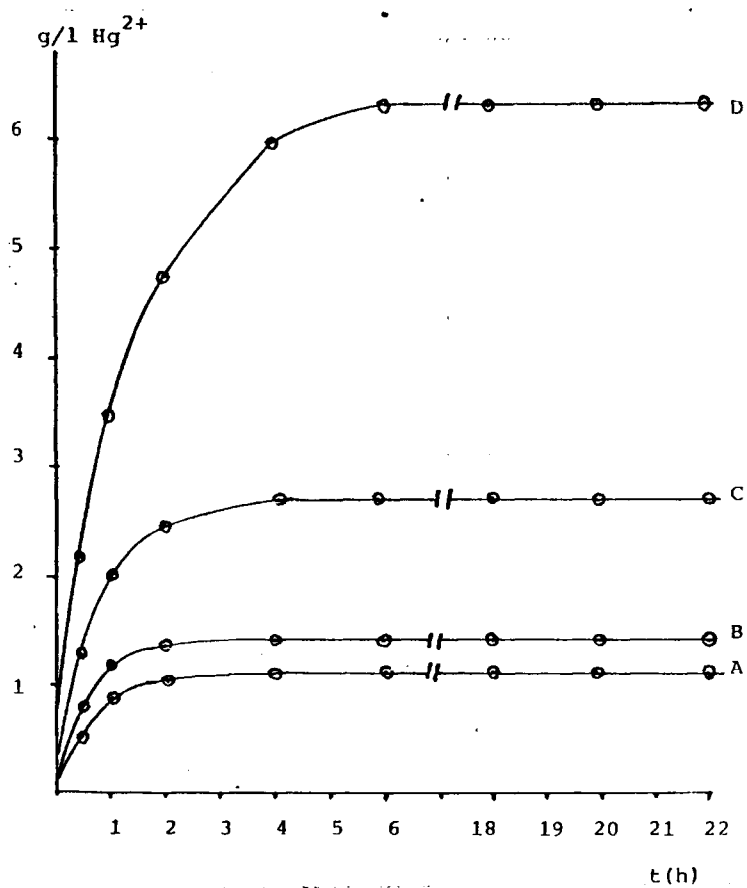


Fig 2.34.- Lixiviación de SHg en una solución 1,14 M Cl^- .
(5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 20 g/l de SHg; 0,0275 M Cu^{2+}).

A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.

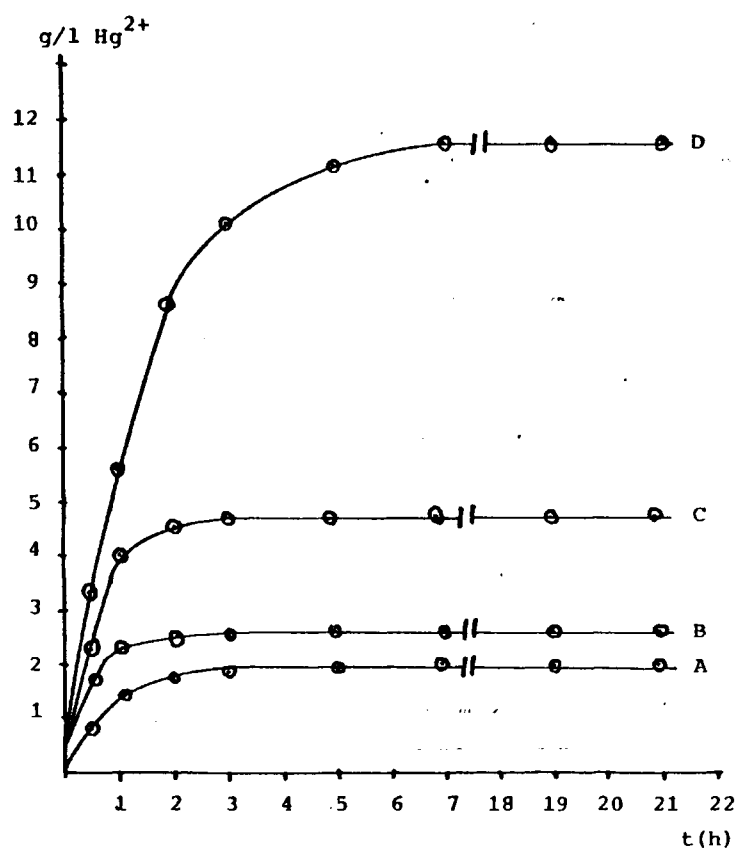


Fig 2.35.- Lixiviación de SHg en una solución 1,14 M Cl^- .
(5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 20 g/l SHg; 0,0504 M Cu^{2+}).

A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C .

2.5.4.2.- Serie 2 M Cl⁻

En las experiencias realizadas de esta serie se utilizaron dos concentraciones de Cu²⁺:

0,3 g/l ($4,72 \cdot 10^{-3} M$) y 0,54 g/l ($8,5 \cdot 10^{-3} M$)

En todas ellas se mantuvieron constantes los demás parámetros: 20 g/l SHg excepto a 110°C que se pusieron 50 g/l de SHg, 5 Kp/cm² de O₂, y la concentración de Cl 2M. Los valores de la temperatura para los que se estudió el equilibrio: 80, 90, 100 y 110°C (pH = 0,5).

Los resultados experimentales de las concentraciones de Hg²⁺ en el equilibrio se reseñan a continuación en la tabla y en los gráficos correspondientes de las figs. 2.36 y 2.37, y se utilizarán muy a menudo en los capítulos siguientes:

t°C	Cu ²⁺		K		
	0,3 g/l	0,54 g/l	$K \frac{Hg^{2+}}{(g/l) Cu^{2+}} (g/l)$	$K \frac{Hg^{2+}}{(M) Cu^{2+}}$	log K _M
80°C	8,4 g/l Hg ²⁺	4,4	8 - 8,15 (8,1)	2,56	0,41
90°C	3,0	5,4	10 - 10 (10)	3,16	0,5
100°C	4,8	9	16 - 16,66 (16,5)	5,19	0,7
110°C	9,2	16,8	30,66-31,11 (31)	9,82	1,0

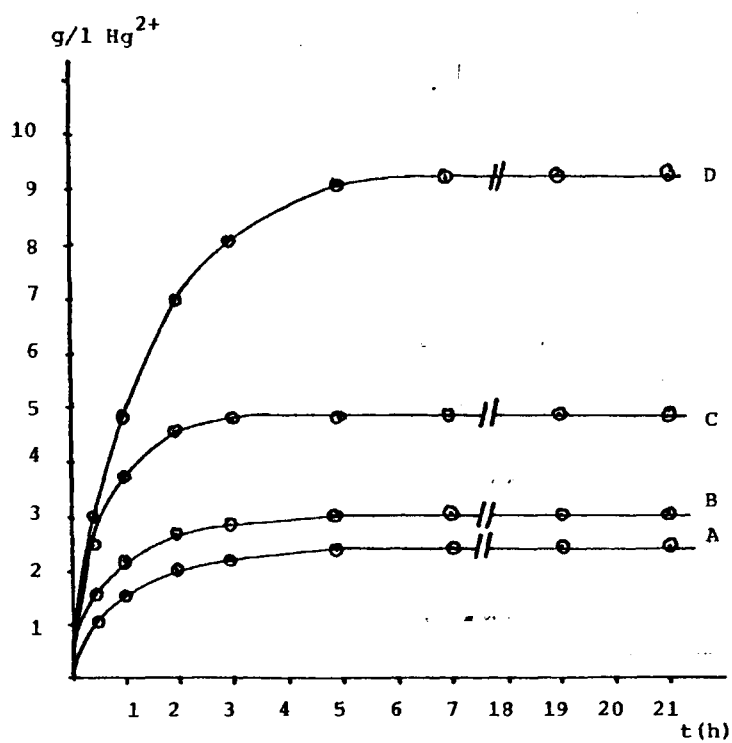


Fig 2.36.- Lixiviación de SHg en una solución 2 M Cl^- .
 (5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 20 g/l SHg; $4,72 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+} .
 A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.

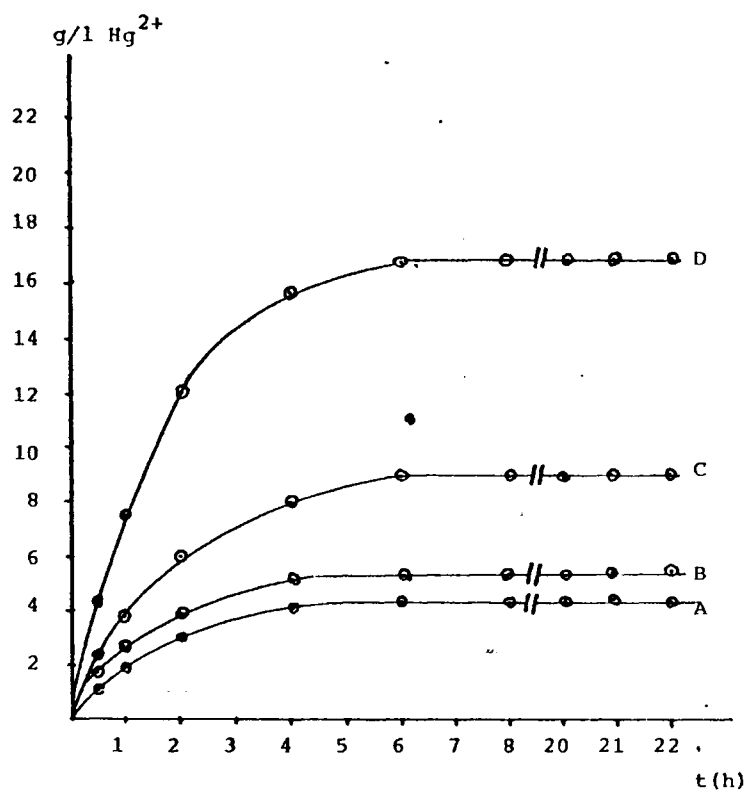


Fig 2.37.- Lixiviación de SHg en una solución 2 M Cl^- .

(5 Kp/cm^2 de O_2 ; pH = 0,5; A,B y C = 20 g/l de SHg,
D = 50 g/l de SHg, $8,5 \cdot 10^{-3}$ M de Cu^{2+} .

A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.

2.5.4.3.- Serie 2,85 M de Cl^-

Las experiencias de esta serie se hicieron con las siguientes concentraciones de Cu^{2+} :

0,085 g/l ($1,33 \cdot 10^{-3} \text{M}$) y 0,155 g/l ($2,44 \cdot 10^{-3} \text{M}$) respectivamente.

Los valores de los restantes parámetros se mantuvieron igual que en las series anteriores ($\text{pH} = 0,5$; $\text{pO}_2 = 5 \text{ at.}$; temperaturas = 80, 90, 100 y 110°C), siendo la cantidad de SHg añadido de 80 g/l.

Los valores experimentales de la concentración de Hg^{2+} alcanzada en el equilibrio, se expresan a continuación:

$t^\circ\text{C}$	$\text{Cu}^{2+} \text{ g/l}$		k		
	0,085 g/l	0,155 g/l	$k \text{ g/l}$	$K_M = \frac{(\text{Hg})_{\text{tot}}}{(\text{Cu})_{\text{tot}}}$	$\log K_M$
80°C	3,2	5,5	37,6-35,5	11,4	1,05
90°C	4,5	8,3	53 -53,54	16,85	1,22
100°C	7,0	13,0	82,55-83,87	26,3	1,42
110°C	17,7	32	208,2-206,5	65,56	1,81

Las figuras 2.38 y 2.39 reflejan la evolución de los ensayos en función del tiempo para cada temperatura.

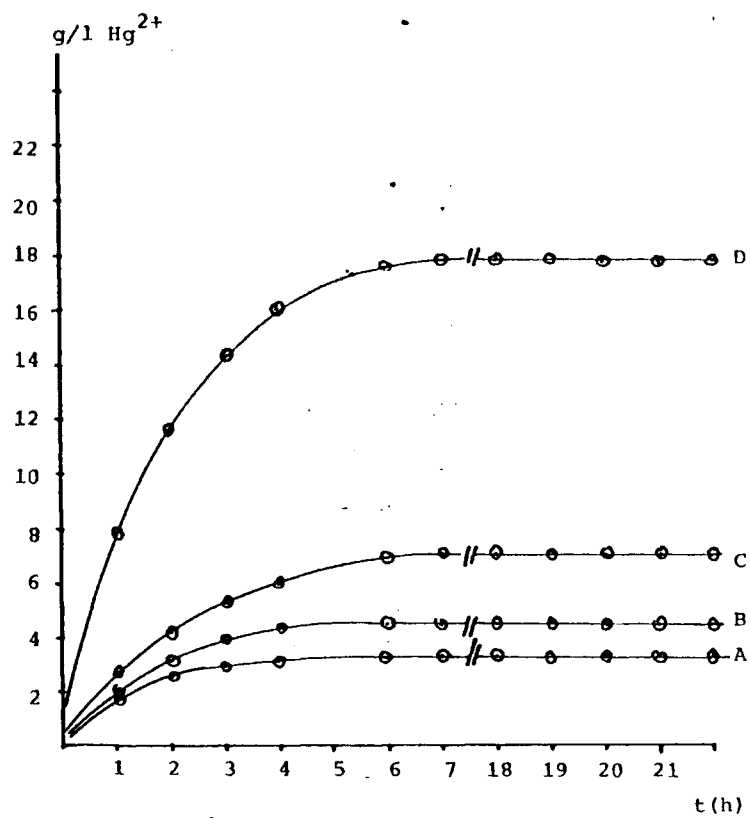


Fig 2.38.- Lixiviación de SHg en una solución 2,85 M Cl^- .
 (5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 80 g/l de SHg; $1,33 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+} .
 A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C .

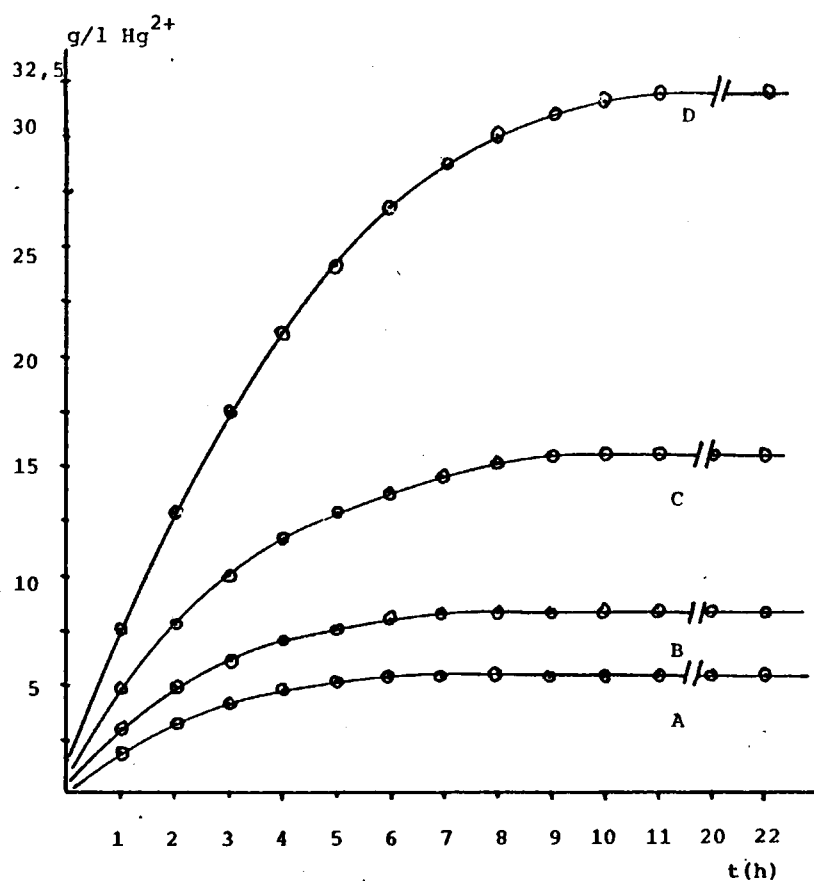


Fig 2.39.- Lixiviación de SHg en una solución 2,85 M Cl^- .
 (5 Kp/cm² de O₂; pH = 0,5; 80 g/l SHg; $2,44 \cdot 10^{-3}$ M Cu²⁺.
 A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.

2.5.4.4.- Serie 3,7 M de Cl^-

Las experiencias de esta serie se hicieron con las concentraciones de Cu^{2+} siguientes:

0,08 g/l ($1,26 \cdot 10^{-3}\text{M}$) y 0,16 g/l ($2,52 \cdot 10^{-3}\text{M}$)

Las condiciones fueron: $\text{pH} = 0,5$; $\text{P}_{\text{O}_2} = 5 \text{ Kp/cm}^2$; temperaturas: 80, 90, 100 y 110°C .

La cantidad de SHg añadida fue de 120 g/l. Los valores experimentales de la concentración de Hg^{2+} en el equilibrio se expresan en la tabla siguiente:

$t^\circ\text{C}$	Cu^{2+}		k		
	0,08 g/l	0,16 g/l	$k_{\text{g/l}} = \frac{\text{Hg}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}}$	$K_M = \frac{(\text{Hg}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})}$	log Km
80°C	4	8	50	16	1,20
90°C	6,6	13	82	26	1,41
100°C	12,8	26	162	51,3	1,71
110°C	26,2	52	327	103,6	2,01

En las figs. 2.40 y 2.41 se refleja la evolución de la concentración de Hg^{2+} en solución, en función del tiempo, para cada temperatura estudiada.

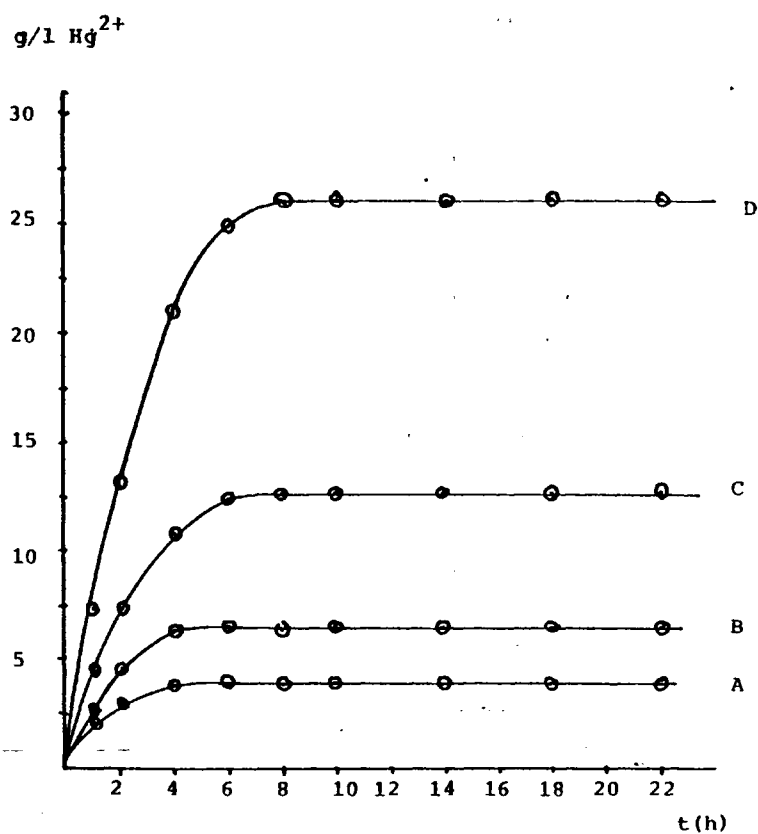


Fig 2.40.- Lixiviación de SHg en una solución 3,7 M Cl^- .
 (5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 120 g/l SHg; $1,26 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+} .

A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.

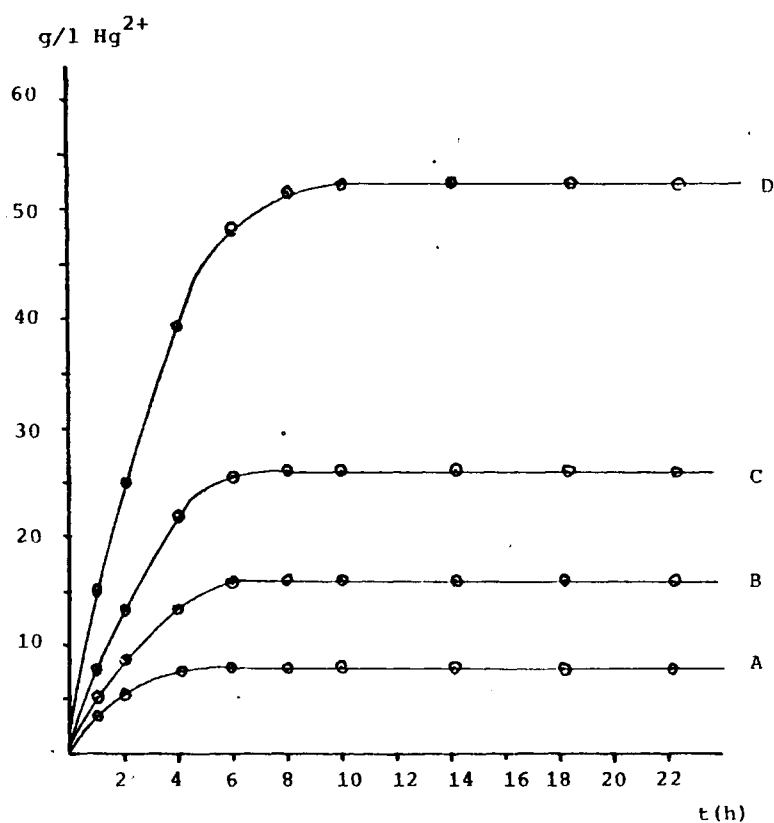


Fig 2.41.- Lixiviación de SHg en una solución 3,7 M Cl^- .

(5 Kp/cm² de O_2 ; pH = 0,5; 120 g/l SHg; $2,52 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}).

A = 80°C ; B = 90°C ; C = 100°C ; D = 110°C.



-112-

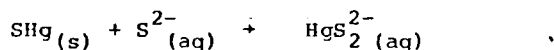
CAPITULO III

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

3.1. Introducción

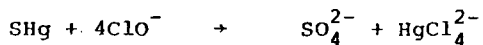
En el capítulo primero de esta Memoria, hemos hecho un resumen de los distintos métodos propuestos para el tratamiento hidrometalúrgico del sulfuro de mercurio.

1. Efecto disolvente del ión sulfuro (estudiado en 1.3.1)
 con el que la reacción fundamental era:



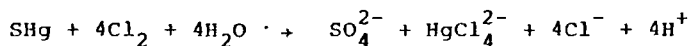
La concentración de mercurio disuelto es proporcional a la cantidad de sulfuro y sosa añadidos a la solución (ecuación 1.12).

2. Oxidación por hipoclorito (1.3.2.):



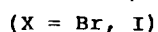
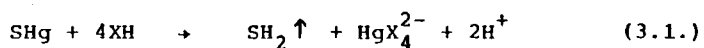
La reacción necesita mantener un margen de pH entre 4 y 9, para evitar la descomposición del hipoclorito o la precipitación del oxiclóruo de mercurio.

3. Oxidación por cloro (1.3.3.):



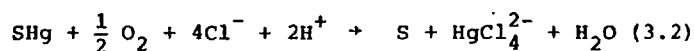
La acidez producida por la reacción impide la formación de oxiclóruo.

4. Ataque por haluros de hidrógeno (1.3.4.):



reacción que utilizada industrialmente exige la recuperación del reactivo.

5. Oxidación por oxígeno en medio cloruro:



Esta reacción, que desde un punto de vista termodinámico, podría tener lugar, exige para su realización un "catalizador" ya que en la práctica, a 100°C y con altas presiones de oxígeno, no se observa más que una pequeña disolución de mercurio en el momento inicial seguido de un casi inapreciable ataque, que más adelante trataremos.

Añadiendo ión cúprico a la solución, se observa una favorable velocidad de reacción; sin embargo y contra lo que cabría esperar, la velocidad de reacción se va haciendo cada vez más pequeña, quedando sulfuro sin disolver.

Las experiencias realizadas con la misma cantidad de ión cúprico añadido pero sin paso de oxígeno por la solución, demuestra claramente que, aunque el cúprico pueda ser el oxidante, el oxígeno interviene también en la reacción, ya que como puede verse en el diagrama esquemático siguiente (fig. 3.1), con oxígeno más cobre se consigue una mayor extracción.

El hecho de que ambas curvas coincidan en el tramo inicial y que en ausencia de ión Cu^{2+} la reacción no se dé, sugiere que la reacción transcurre según dos etapas que, globalmente, son:

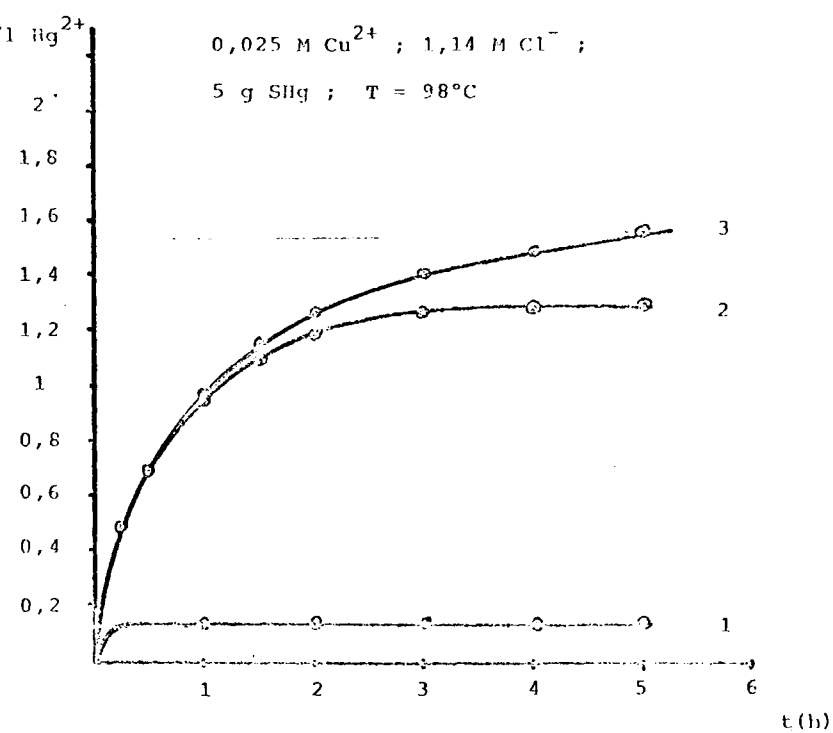


Fig 3.1.- Ensayos previos de lixiviación de sulfuro de mercurio.

1. Oxidación con oxígeno a 98°C . (sin Cu^{2+})
2. Oxidación con Cu^{2+} en atmósfera inerte.
3. Oxidación con Cu^{2+} y oxígeno.

- Oxidación del sulfuro por ión cúprico.
- Regeneración del ión cúprico por oxidación del cuproso formado.

Sin embargo este planteamiento global deja sin explicar la razón de que se alcance un valor asintótico en ambas curvas.

Para aclarar ésto se programaron dos series de ensayos: unos en atmósfera de nitrógeno al objeto de estudiar la primera fase del proceso; otros con oxígeno a presión al objeto de que, regenerando continuamente el cúprico gastado en la oxidación, se descartara el efecto de la disminución de la concentración del oxidante del sulfuro, así como la presencia del cuproso.

3.2. Resumen de las experiencias con nitrógeno

3.2.1. Influencia de la superficie

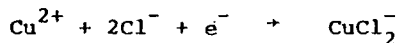
La cantidad de sulfuro por unidad de volumen sólo afecta a la cinética de la reacción pero no a la concentración máxima de mercurio disuelto. (valor límite).

3.2.2. Influencia de la acidez

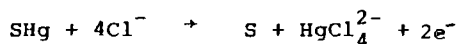
Siempre que la acidez sea suficiente para evitar la precipitación del Cu^{2+} y del Hg^{2+} , no afecta ni a la cinética ni a la concentración máxima de mercurio.

3.2.3. Influencia de la concentración de cobre

La concentración de mercurio en solución, es proporcional a la cantidad de ión cúprico añadido. Como la única reacción posible de oxidación es:



y el sulfuro preferentemente se oxida según:



Como lo demuestra la casi ausencia de SO_4^{2-} en solución y una clara formación de azufre elemental, la concentración de cobre en solución está relacionada con la concentración ini-

cial (Cu^{2+}) , según:

$$(\text{Cu}^{2+}) = (\text{Cu}^{2+})_0 - 2(\text{HgCl}_4^{2-})$$

de donde se deduce:

$$\frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{HgCl}_4^{2-})} = \frac{(\text{Cu}^{2+})_0}{(\text{HgCl}_4^{2-})} - 2 \quad (3.3)$$

con lo que de las experiencias reseñadas puede admitirse que la cantidad de mercurio disuelto es proporcional a la concentración de cobre que hay en solución cuando se alcanza el equilibrio aunque esto quedará confirmado en las experiencias con presión de oxígeno.

3.2.4. Influencia de la concentración de cloruros

La concentración de mercurio en el equilibrio está muy fuertemente influenciada por la concentración de cloruros, hasta una concentración 3M, por encima de la cual el efecto es pequeño.

3.2.5. Influencia de la concentración de cuproso

Se ha visto que el ión cuproso también reacciona con el sulfuro, posiblemente según la reacción:



según un mecanismo en el que no hemos profundizado por salir del marco de esta Memoria. Por tanto, al existir dos reacciones competitivas es difícil saber si el cuproso formado en la oxidación del sulfuro influye sobre la reacción. Una experiencia llevada a cabo con una fuerte adición de cuproso al cúprico muestra que, si existe influencia sobre el equilibrio, ésta es escasa tanto más cuanto mayor sea la concentración de cloruro.

3.2.6. Influencia del ión $\text{Hg}_4\text{Cl}^{2-}$

Cuando a una solución lixivante se añade inicialmente una concentración $(\text{Hg})_0 < (\text{Hg})_\infty$ (donde $(\text{Hg})_\infty$ es la máxima concentración de mercurio que se alcanza cuando $(\text{Hg})_0 = 0$) no se observa apenas influencia sobre $(\text{Hg})_\infty$ (su valor aumenta ligeramente). Cuando $(\text{Hg})_0 > (\text{Hg})_\infty$ no se observa lixiviación.

Cuando se lixivia sulfuro en una solución clorurada de Hg^{2+} se observa una ligera disminución del contenido de Hg en solución y simultáneamente el color de la suspensión pasa del rojo vivo del sulfuro a un color amarillento. El sulfuro (al menos superficialmente) se ha transformado en un nuevo producto cuyas líneas de difracción de rayos X no se encuentran en el Hana van. El análisis por microsonda indica que se trata de un compuesto formado por S, Hg y Cl.

3.2.7. Influencia de los sulfatos

Concentraciones de hasta 30 g/l de SO_4Na_2 no afectan en absoluto ni a la cinética ni al equilibrio.

3.3. Resumen de las experiencias con oxígeno ($P_{O_2} = 5 \text{ atm.}$)

3.3.1. Lixiviación sin añadir Cu^{2+}

En las experiencias llevadas a cabo a diferentes temperaturas se observa un lento pero constante crecimiento de la concentración de mercurio en solución que es mayor cuanto mayor es la temperatura. Sin embargo, cuando se añade a la solución, como en el caso 3.2.6 una concentración inicial relativamente alta de Hg^{2+} no se observa aumento adicional de mercurio en solución.

3.3.2. Influencia del ión Cu^{2+}

El aumento de la concentración de Cu^{2+} (que en este caso se comprueba que se mantiene constante debido a la rápida oxidación del cuproso formado) en solución, afecta a la cinética y al valor $(Hg)_{\infty}$ de equilibrio.

$$(Hg)_{\infty} = K (Cu^{2+})$$

que por supuesto es más alto que el que se obtiene en las experiencias con N_2 .

3.3.3. Influencia de la concentración de cloruros

Análogamente al caso anterior un aumento de la concentración de cloruros afecta a la cinética y al equilibrio. Hasta

concentraciones de cloruros 3M aproximadamente se cumple:

$$(\text{Hg})_{\infty} = K (\text{Cl}^{-})^{4,3}$$

Por encima de una concentración 3M la influencia es menor.

3.3.4. Influencia de la temperatura

El aumento de la temperatura influye tanto sobre la cinética, como era de esperar, como sobre el valor de

$$K = \frac{(\text{Hg})_{\infty}}{(\text{Cu}^{2+})_{\infty}}$$

Asimismo, si una vez que se ha alcanzado el valor que hemos denominado límite de mercurio en solución, modificamos la temperatura, disminuyéndola, se observa en poco tiempo, la disminución de la concentración máxima de mercurio en solución, alcanzando un nuevo valor límite en el que se estabiliza, mientras no se modifique la temperatura.

3.4. Valores experimentales

3.4.1. Experiencias con nitrógeno a 100°C

Denominando:

$$K = \frac{(Hg^{2+})_{\infty}}{(Cu^{2+})_{\infty}} \quad \begin{array}{l} (Hg^{2+})_{\infty} = \text{conc. límite de } Hg^{2+} \\ (Cu^{2+})_{\infty} = \text{conc. de } Cu^{2+} \text{ cuando } (Hg^{2+})_{\infty} \end{array}$$

Y:

$$K' = \frac{(Hg^{2+})_{\infty}}{(Cu^{2+})_0} \quad (Cu^{2+})_0 = \text{conc. inicial de } (Cu^{2+})$$

se tiene, a partir de (3.3):

$$K = \frac{K'}{1 - 2K'} \quad (3.4)$$

Con los valores calculados en esta Memoria se tiene:

(Cl ⁻)	K' medio	K
1,14	0,241	0,47
1,56	0,320	0,89
2,00	0,375	1,5
2,85	0,453	4,8
3,7	0,498	1.10 ²

(observen que en la fórmula 3.4 conforme $K' \rightarrow 0,5$ el error de K' influye cada vez más en el error de K , de manera que al aumentar (Cl⁻) la imprecisión de K es cada vez mayor).

3.4.2. Experiencias con oxígeno a presión

En este caso K es un valor experimental. Se tienen los siguientes valores para K:

(Cl ⁻)	t°C			
	80	90	100	110
1,14	0,2	0,26	0,49	1,14
2,00	2,56	3,17	5,20	9,82
2,85	11,4	16,9	26,3	65,6
3,7	16,0	26,0	51,3	103,6

3.4.3. Ecuación empírica

Los resultados anteriores podrían compendiarse en la siguiente ecuación empírica:

$$(\text{Hg}^{2+})_{\infty} = A (\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^{-})^{4,3}$$

donde:

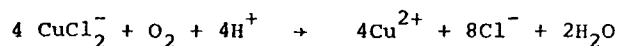
t°C	80	90	100	110
A	0,101	0,104	0,26	0,64

que, ajustándolos por mínimos cuadrados a una expresión del tipo $\ln A = \ln A_0 - B/T$, da $A_0 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ y $B = 10500$ con un coeficiente de correlación de 0,93. Por tanto:

$$(\text{Hg}^{2+})_{\infty} = 4,8 \cdot 10^{-11} \exp (-10500/T) (\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^{-})^{4,3} \quad (3.4)$$

3.5. Análisis de los resultados

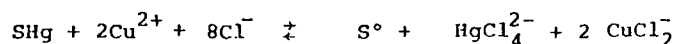
Como hemos dicho anteriormente parece evidente que, puesto que el oxígeno solo no puede oxidar al sulfuro, la misión de este elemento es solamente regenerar el cúprico, empleando en la oxidación, según la reacción:



reacción que como ya se ha indicado en otra parte de esta Memoria se encuentra descrita en la bibliografía⁽⁴⁵⁾.

Los ensayos llevados a cabo empleando oxígeno, que permiten regenerar el ión cúprico, han demostrado como ya se sospechaba de las experiencias empleando nitrógeno, que el sulfuro se lixivía hasta que en solución se alcanza un nivel de mercurio (Hg)_∞ proporcional a la concentración de cobre siendo a su vez la constante K función de la concentración de cloruros.

Si planteamos la ecuación de oxidación como un equilibrio:



(3.5)

tendríamos:

$$\frac{[\text{HgCl}_4^{2-}] [\text{CuCl}_2^-]^2}{[\text{Cl}^-]^8 [\text{Cu}^{2+}]^2} = K''$$

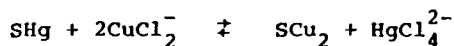
en la que prescindiendo de la fuerte influencia de los cloruros y del valor de la constante que descrepa de la experimental^(*) no

(*) Sobre esta aparente discrepancia ver 3.7.

hay duda de que la concentración de mercurio es proporcional a la de cúprico, y que el cuproso, al estar también elevada su concentración al cuadrado debería influir fuertemente sobre el equilibrio.

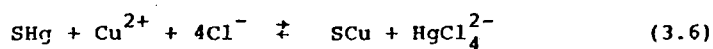
Como hemos dicho (3.2.3) y (3.3.2) la concentración de mercurio en el equilibrio es proporcional a la de cobre inicial y la concentración de cuproso (3.2.5) apenas tiene influencia sobre la concentración máxima de mercurio.

Precisamente las experiencias con cuproso (2.4.5) nos dan una importante pista sobre cual puede ser el mecanismo de la reacción. En efecto se ha visto que los moles de mercurio disueltos son iguales al doble de los moles de cobre desaparecidos de solución, lo cual sólo se explicaría mediante la ecuación:

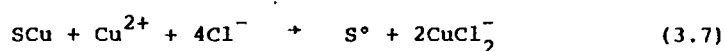


Habiéndose comprobado que cuando se borbotea aire, el SCu_2 que recubre al sulfuro se disuelve volviendo la suspensión a presentar el color rojo típico del sulfuro.

¿Por qué no puede iniciarse el ataque del sulfuro según una reacción análoga?



Atacándose el sulfuro cúprico por el ión cúprico en exceso según:



reacción que se encuentra descrita en la bibliografía⁽⁵²⁾ (53) (54) (55) y que por tanto no tenemos que demostrar.

La reacción global (3.5) sería entonces la consecuencia de dos reacciones consecutivas ; la (3.6) y la (3.7), de forma que bastaría que la ecuación (3.6), de equilibrio, no se diera para que se paralizara el ataque.

En esta hipótesis vamos a ver cómo se explican los hechos experimentales que hemos resumido en (3.1):

La constante de equilibrio de (3.6) sería:

$$\frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^-)^4} = K'''$$

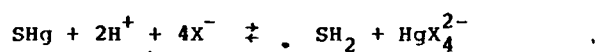
y teniendo en cuenta que los factores de actividad del HgCl_4^{2-} del Cu^{2+} son semejantes, la concentración de mercurio alcanzado sería proporcional a la del cobre en solución.

De acuerdo con esta fórmula, la constante $K = \frac{(\text{Hg})_\infty}{(\text{Cu}^{2+})_\infty}$ debe valer:

$$K = K''' (\text{Cl}^-)^4$$

sin que ni el valor de K deducido a partir de los datos de Barner⁽⁴²⁾, ni la influencia de los cloruros estén de acuerdo con ello. Sin embargo, como veremos en el apartado (3.7) éste es consecuencia de un tratamiento excesivamente simplista del problema.

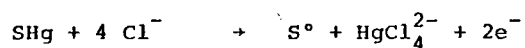
En el fondo, la ecuación (3.6) es análoga a la que ya hemos citado de ataque del sulfuro por bromuros y yoduros en medio ácido:



Esta reacción, estudiado por Núñez y Ballester (33) se realiza con bromuros y mejor aún por yoduros, sin embargo como hemos visto en esta Memoria, (3.3.1) y (2.5.3) también tiene lugar con cloruros donde, por estar el equilibrio muy desplazado hacia la izquierda se ha podido ver que la reacción se detiene cuando se alcanza una determinada concentración de mercurio en solución.

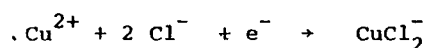
3.6. Mecanismo propuesto

Aunque a la semireacción:



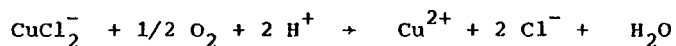
le corresponde termodinámicamente, a 100°C, un potencial de - 0,589 volt., y al oxígeno a esta misma temperatura, de -1,166 volt., este elemento no oxida al sulfuro de mercurio en medio clorurado ácido, con una cinética apreciable.

Sin embargo, es posible su oxidación, mediante la adición de cantidades relativamente pequeñas de cloruro cúprico, pese a su bajo potencial de oxidación:

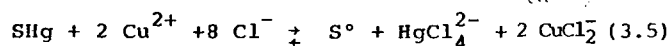
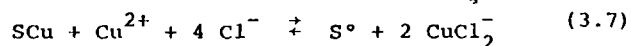
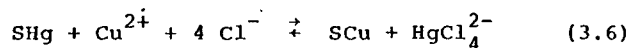


$$E_{100^\circ\text{C}}^\circ = -0,754 \text{ volt.}$$

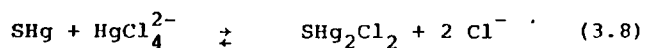
oxidandose a continuación el cuproso formado, por el oxígeno:



La reacción de oxidación del sulfuro de mercurio por el cúprico tiene lugar en dos fases:

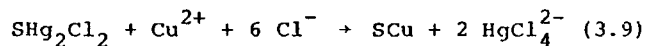


Cuando se alcanza el equilibrio correspondiente a la reacción 3.6, la lixiviación del sulfuro se detiene, y éste reacciona con el mercurio disuelto, según la reacción:

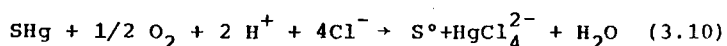


que puede observarse visualmente por la transformación del color rojo del sulfuro, en un naranja amarillento que evoluciona hasta blanco en función del grosor de la capa.

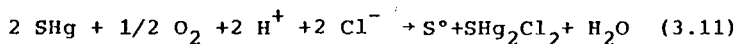
Debido a la porosidad de la misma, es posible el equilibrio debido a la reacción (3.6), y a la lixiviación a su vez de este sulfocloruro según:



De acuerdo con esto, y admitiendo la fórmula del sulfocloruro según (3.8), la reacción global hasta alcanzar un valor de $(\text{Hg})_\infty$, correspondiente a la concentración de Cl^- y Cu^{2+} sería:



y a partir del momento en que se alcanza ese valor:

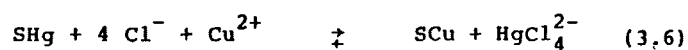


Si, alcanzado ese nivel de $(\text{Hg})_\infty$, se aumenta la concentración de cúprico, el sulfocloruro (y el sulfuro), reaccionarían según (3.9) y (3.5).

Creemos por tanto que, cualitativamente, queda explicado el mecanismo de la reacción, quedando solo por justificar la aparente contradicción entre los valores experimentales y los previstos termodinámicamente, lo que va a ser discutido en el epígrafe siguiente.

3.7. Cálculo termodinámico de la constante de equilibrio

Hemos demostrado, experimentalmente, que la lixiviación del cinabrio puede verificarse en medio clorurado oxidando con oxígeno siempre que haya presentes iones Cu^{2+} , los cuales reaccionan con el sulfuro de mercurio según una reacción reversible cuya expresión es la siguiente:



Al ser una ecuación de equilibrio, se tendría

$$\frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^-)^4} = K \quad (3.12)$$

(donde los valores entre llaves { } indican actividades en este caso en concreto), de la que sustituyendo actividades por concentraciones daría, en una primera aproximación:

$$\frac{(\text{HgCl}_4^{2-})}{(\text{Cu}^{2+})} = K' (\text{Cl}^-)^4 \quad (3.13)$$

que explicaría de una forma cualitativa las curvas que se han obtenido experimentalmente.

Es evidente que el problema ha sido planteado de una forma enormemente simplista ya que, en primer lugar, la sustitución de actividades por concentraciones es incorrecta, lo que hace que la ecuación (3.6) sea sólo, como se ha dicho, una primera aproximación. El segundo problema, es la existencia conjunta de los diversos complejos de mercurio, HgCl_n^{2-n} en solución, y la existencia de por lo menos un complejo de cobre cúprico, el complejo CuCl^+ , que hace que la ecuación (3.13) sea sólo una expresión simplificada y por consiguiente también lo sea la correspondiente ecuación.

Normalmente, se evita presentar un tratamiento riguroso de estas cuestiones por dos razones fundamentales: por utilizar fórmulas sencillas que, como las expuestas, den una visión rápida de los factores determinantes del proceso, y el carecer en la bibliografía, de constantes físicoquímicas que permitan plasmar en cifras un tratamiento matemático más riguroso.

En los últimos años, debido principalmente a los trabajos de Criss y Cobble (46), de Helgeson (47) y de Meissner (48) por lo que respecta al tratamiento teórico del problema, y a las recopilaciones de Barin (4), Latimer (49), National Bureau of Standards (50), Smith y Martelli (40), Barner y Scheuerman (42), por lo que respecta a la recopilación de datos físicoquímicos, es posible, o al menos lo parece, hacer un tratamiento sistemático del problema.

Aunque, se trata de un tratamiento teórico, hemos creído que encaja perfectamente dentro del marco de esta Tesis Docto

ral, intentar dicho tratamiento por dos razones. En primer lugar, creemos que la presentación de un estudio riguroso para predecir un proceso Hidrometalúrgico es una interesante aportación a esta Disciplina; en segundo lugar, si, mediante este estudio llegamos a predecir los valores experimentales, constituye una clara demostración del mecanismo del proceso objeto de esta Tesis Doctoral.

3.7.1. Recopilación de datos termodinámicos

En la Tabla I recogemos los datos de las entalpías y energías libres de Gibbs de formación de las especies así como la entropía normal y absoluta*, tomadas de NBS (50):

* Siguiendo a Barner (42) hemos cambiado el sistema de referencia para el azufre utilizando el azufre diatómico en lugar de rómico que utiliza el NBS (50). Las entropías absolutas, definidas por Criss (46) valen $S^* = S - 5,0 z$, siendo z la carga (con su signo) del ión.

Utilizamos, como en las tablas originales, ΔH y ΔG en Kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$ y S en cal $\cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

TABLA I

Parámetros termodinámicos de las especies que intervienen en el proceso.

	ΔH	ΔG	S	S^*
S^{2-}	-7,4	11,0	-3,5	6,5
Cl^-	-39,9	-31,4	13,5	18,5
$SHg(r)$	-29,2	-21,6	19,7	19,7
SCu	-28,0	-22,3	15,9	15,9
Hg^{2+}	40,9	39,3	-7,7	-17,7
$HgCl^+$	-4,5	-1,3	18.	13.
$HgCl_2$	-51,7	-41,4	37.	37.
$HgCl_3$	-92,9	-73,9	50.	55.
$HgCl_4^{2-}$	-132,4	-106,8	70.	80.
Cu^{2+}	15,5	15,7	-23,8	-33,8
$CuCl^+$	(-22,8)	-16,3	(-4,3)	(-9,3)
$CuCl_2$	(-61,2)	-47,3	(12,4)	(12,4)

Los valores entre paréntesis corresponden a valores calculados como sigue. En el caso del $CuCl^+$ disponíamos de la entropía (6) y entalpía (1,6) de estabilidad, dadas por Smith (40), por consiguiente:

$$\Delta H = 1,6 + 15,5 - 39,9 = -22,8$$

$$S = 6 - 23,8 + 13,5 = -4,3$$

$$S^* = -4,3 - 5 \times 1 = -9,3$$

En el caso del CuCl_2 partimos de la hipótesis de Helgeson⁽¹⁾ de que la entropía de disociación de un complejo AL_n es igual a la del complejo AL_{n-1} incrementada en la diferencia entre la entropía del ligando (en este caso Cl, 13,5) y la del agua (16,7). Puesto que la entropía de disociación del complejo Cu es la de formación (6) cambiada de signo, la del complejo CuCl será $-6 + (13,5 - 16,7) = -9,2$; a partir de este valor se deduce inmediatamente la entropía del complejo que vale:

$$S = 9,2 - 23,8 + 2 \times 13,5 = 12,4$$

Finalmente, puesto que la energía libre de disociación del complejo vale:

$$\Delta G = -31,4 \times 2 + 15,7 - (-47,3) = 0,2$$

la entalpía de disociación valdrá:

$$\Delta H = 0,2 + 298 (-9,2 \cdot 10^{-3}) = -2,5$$

de donde la entalpía de formación del complejo vale:

$$2,5 + (15,5 + 2 (-39,9)) = -61,8$$

Utilizando los métodos de Criss y Helgeson mencionados, Banner ha calculado los valores de ΔG de las especies de la Tabla I para las temperaturas de 50, 75, 100, 150 y superiores (que

no consideraremos). Posiblemente por no disponer del dato de S para los complejos CuCl^+ y CuCl_2 no calcula su ΔG a las mencionadas temperaturas. En la Tabla II recogeremos estos valores que complementamos con los de estos complejos siguiendo su método de cálculo que damos a continuación.

En el caso del complejo iónico CuCl^+ se comienza escribiendo su ecuación de formación a partir de especies en las que por definición su ΔG es cero a todas las temperaturas.



El ΔG de esta reacción es por tanto la del complejo CuCl^+ . El ΔS^* , de acuerdo con los valores de la Tabla I vale:

$$\Delta S_{25}^* = -9,3 + \frac{31,2}{2} - \left[\frac{53,3}{2} + 7,9 + (-5,0) \right] = -23,3$$

Se calcula ahora el $\left. \bar{C}_p \right|_{\text{Tr}}^T$ para cada una de las especies que intervienen en la reacción. Para aquellas en las que se conoce $C_p = f(T)$ se integra la correspondiente función:

$$\Delta \bar{C}_p = \frac{\int_{\text{Tr}}^T C_p \, dT}{\ln (T/\text{Tr})}$$

Para el H_2 :

$$C_p = 6,62 + 0,00081 \, T$$

$$\left. \Delta \bar{C}_p \right|_{\text{Tr}}^T = 6,62 + \frac{0,00081 (T-298)}{\ln (T/298)}$$

Para el Cu:

$$C_p = 5,44 + 0,01462 T$$

$$\left. \bar{C}_p \right)_{Tr}^T = 5,44 + \frac{0,01462 (T-298)}{\ln (T/298)}$$

Para el Cl₂:

$$C_p = 8,28 + 0,00056 T$$

$$\left. \bar{C}_p \right)_{Tr}^T = 8,28 + \frac{0,00056 (T-298)}{\ln (T/298)}$$

Obteniéndose el siguiente cuadro de valores:

t°C	50°C	75°C	100°C	150°C
Cl ₂	8,45	8,46	8,47	8,48
Cu	9,98	10,15	10,32	10,66
H ₂	6,87	6,88	6,89	6,91

Para el H⁺ han sido calculado por Criss:

$$H^+ \quad 21 \quad 26 \quad 31 \quad 33$$

y, finalmente, para el complejo CuCl⁺ se utiliza la fórmula:

$$\left. C_p \right)_{Tr}^T = \alpha_T + \beta_T S^*$$

donde α_T y β_T toman los siguientes valores:

t°C	α_T	β_T	$C_p)_T^{Tr}$
60	35	-0,41	44,6
100	46	-0,55	58,8
150	46	-0,59	59,7
200	50	-0,65	65,1

e interpolando se tiene:

t°C	50°C	75°C	100°C	150°C
$C_p)_T^{Tr}$	40	47	59	60

con lo que finalmente:

t°C	50°C	75°C	100°C	150°C
$\Delta C_p)_T^{Tr}$	8	10	17	16

El valor de ΔS_{25}^* ya hemos visto que vale -23,3 y ΔG_{25} vimos que valía -16,3.

Se aplica ahora la fórmula desarrollada por Barner⁽⁴²⁾:

$$\Delta G_T = \Delta G_{25} - \Delta S_{25}^* (T-298) + \Delta \bar{C}_p)_T^{Tr} [T-298-T \ln(T/298)]$$

en la que sustituyendo los valores calculados da^(*):

* Recordar que ΔG está en Kcal/mol y S y C_p en cal/°C.mol

t°C	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
ΔG_T	-16,3	-15,7	-15,2	-14,7	-13,8

En el caso del complejo CuCl_2 , al ser un complejo no iónico se aplica la fórmula de Helgeson⁽⁴⁷⁾:

$$\Delta G_T^\circ (\text{disoc}) = -\Delta S_{Tr}^\circ (\text{disoc}) \left[Tr - \frac{\theta}{\omega} \{ 1 - \exp [\exp (b - aT) - c + (T - Tr) / \theta] \} \right] + \Delta H_{Tr}^\circ (\text{disoc})$$

donde:

$$a = 0,01875$$

$$b = -12,741$$

$$c = \exp (b + aTr)$$

$$\theta = 219,0$$

$$\omega = 1 + ac$$

$$\text{Como } \Delta S_{Tr}^\circ (\text{disociación}) = -9,2$$

$$\Delta H_{Tr}^\circ (\text{disociación}) = -2,5$$

sustituyendo en la fórmula de arriba se tienen los siguientes valores:

t, °C	25	50	75	100	150
$\Delta G_T^\circ (\text{disociación})$	0,2	0,5	0,8	1,1	1,8

que con los valores que ha calculado Barner obtenemos el cuadro de valores de ΔG con la temperatura que figuran en la Tabla II:

TABLA II

Energías libres de formación (Kcal/mol) de las especies

t°C	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
S ²⁻	11,0	12,6	14,2	15,7	18,9
Cl ⁻	-31,4	-30,6	-29,8	-28,9	-26,9
SHg (r)	-21,6	-20,9	-20,3	-19,7	-18,4
SCu	-22,3	-21,8	-21,3	-20,9	-19,9
Hg ²⁺	39,3	39,2	39,1	39,0	38,8
HgCl ⁺	-1,3	-1,0	-0,7	-0,5	-0,1
HgCl ₂	-41,4	-40,5	-39,6	-38,6	-36,5
HgCl ₃ ⁻	-73,9	-72,3	-70,5	-68,7	-64,7
HgCl ₄ ²⁻	-106,8	-104,6	-102,4	-100,1	-95,4
Cu ²⁺	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7
CuCl ⁺	-16,3	-15,7	-15,2	-14,7	-13,8
CuCl ₂	-47,3	-46,0	-44,7	-43,2	-39,9

Con estos valores se calcula el valor del producto de solubilidad como constante de la reacción:



y la constante de estabilidad,

$$\beta_n = \frac{(MeCl_n^{2-n})}{(Me^{2+})(Cl^-)^n} \quad (3.15)$$

En la Tabla III se da el ΔG de la correspondiente reacción:

TABLA III

Energía libre de Gibbs de las reacciones indicadas.

t°C	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
$\text{SHg} = \text{S}^{2-} + \text{Hg}^{2+}$	71,9	72,7	73,6	74,4	76,1
$\text{SCu} = \text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+}$	49,0	50,1	51,4	52,3	54,5
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{HgCl}^+$	-9,2	-9,6	-10,0	-10,6	-11,8
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$	-17,9	-18,5	-19,1	-19,8	-21,5
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{HgCl}_3^-$	-19,0	-19,7	-20,2	-21,0	-22,8
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-}$	-20,5	-21,4	-22,3	-23,5	-26,6
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	-0,6	-0,8	-1,1	-1,5	-2,6
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2$	-0,2	-0,5	-0,8	-1,1	-1,8

Teniendo en cuenta que la constante de equilibrio está relacionada con G mediante la fórmula:

$$\ln K = - \frac{\Delta G}{R.T} \quad \text{o bien} \quad \log K = - \frac{\Delta G}{2,3 RT}$$

a partir de la Tabla III se calcula el log de la constante correspondiente:

TABLA IV

t°C	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
$\text{SHg} = \text{S}^{2-} + \text{Hg}^{2+}$	-52,7	-49,2	-46,2	-43,6	-39,3
$\text{SCu} = \text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+}$	-35,9	-33,9	-32,3	-30,6	-28,2
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{HgCl}^+$	6,7	6,5	6,3	6,2	6,1
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$	13,1	12,5	12,0	11,6	11,1
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{HgCl}_3^-$	13,9	13,3	12,7	12,3	11,8
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-}$	15,0	14,5	14,0	13,8	13,7
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	0,4	0,5	0,7	0,9	1,3
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2$	0,1	0,3	0,5	0,6	0,9

Tenemos ya las constantes de los equilibrios que intervienen en la reacción que estamos estudiando. Sin embargo, estas constantes, como sabemos, se refieren al producto de actividades, y puesto que tenemos que trabajar con concentraciones, es necesario conocer ahora los correspondientes factores de actividad de los iones. Este tema, que está relativamente bien estudiado cuando la fuerza iónica de la solución tiene valores menores o iguales a 0,1, es un problema bastante arduo cuando se trabaja con valores superiores a 0,1. Actualmente se tiene como límite una fuerza iónica $I=3$ sin que se hayan conseguido correlaciones fiables para valores superiores.

Si denominamos f_i el factor de actividad individual de la especie iónica i cuya carga es z , Helgeson propone la siguiente fórmula, derivada de la clásica de Debye-Hückel:

$$\log f_i = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + b I \quad (3.16)$$

donde A y B son los parámetros de la ecuación de Debye-Hückel, a la distancia de máxima aproximación y b la denominada función de desviación que es característica del electrolito mayoritario, en este caso del cloruro sódico. En la Tabla V se dan estos parámetros según Helgeson⁽⁴⁷⁾ y Kielland⁽⁵¹⁾:

TABLA V

Parámetros para el cálculo del factor de actividad

t°C	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
Coefficiente A	0,5095	0,5354	0,5687	0,6019	0,6015
Coefficiente B x 10 ⁻⁸	0,3284	0,3329	0,3377	0,3425	0,3536
Función de desviación, b	0,041	0,043	0,044	0,046	0,047
a x 10 ⁸ :					
Cl ⁻	3	3	3	3	3
Hg ²⁺ y HgCl ₄ ²⁻	5	5	5	5	5
Cu ²⁺	6	6	6	6	6
CuCl ⁺ , HgCl ⁺ y HgCl ₃ ⁻	4	4	4	4	4

En el caso de iones sin carga puede considerarse el factor de actividad igual a 1, resultando los siguientes valores de log f:

TABLA VI

Valor de $\log f_{Me}$ calculado según 3,16

m_{ClNa}		25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
Cl^-	1	-0,22	-0,22	-0,24	-0,25	-0,24
	2	-0,22	-0,23	-0,24	-0,25	-0,25
	3	-0,20	-0,21	-0,23	-0,24	-0,23
Hg^{2+} y Cl_4Hg^{2-}	1	-0,73	-0,76	-0,80	-0,84	-0,82
	2	-0,79	-0,82	-0,86	-0,90	-0,88
	3	-0,80	-0,83	-0,87	-0,91	-0,88
Cu^{2+}	1	-0,65	-0,67	-0,71	-0,74	-0,72
	2	-0,68	-0,71	-0,74	-0,78	-0,76
	3	-0,68	-0,70	-0,74	-0,78	-0,75
$CuCl^+$, $HgCl^+$ y $HgCl_3^-$	1	-0,18	-0,19	-0,20	-0,21	-0,20
	2	-0,17	-0,18	-0,19	-0,20	-0,19
	3	-0,15	-0,15	-0,16	-0,17	-0,16

En la disociación de los complejos podemos poner:

$$\frac{(MeCl^{2-n})}{(Me^{2+})(Cl^-)^n} = \beta_n \cdot \frac{f_{Me} \cdot f_{Cl}^n}{f_{MeCl_n}} = \beta_n^* \quad (3.17)$$

Con lo que en la Tabla VII utilizando los valores calculados, se dan los logaritmos de la constante β_n^* a cada temperatura y concentración de cloruros.

TABLA VII

Constantes de estabilidad en función de la fuerza iónica y temperatura ($\log \beta_n^*$)

Complejo	m_{ClNa}	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
HgCl^+	1	5,9	5,7	5,5	5,3	5,2
	2	5,9	5,7	5,4	5,3	5,2
	3	5,9	5,6	5,4	5,2	5,2
HgCl_2	1	11,9	11,3	10,7	10,3	9,8
	2	11,9	11,2	10,7	10,2	9,7
	3	11,9	11,3	10,7	10,2	9,8
HgCl_3^-	1	12,7	12,1	11,4	10,9	10,5
	2	12,6	12,0	11,3	10,9	10,4
	3	12,7	12,0	11,3	10,8	10,4
HgCl_4^{2-}	1	14,1	13,6	13,0	12,8	12,7
	2	14,1	13,6	13,0	12,8	12,7
	3	14,2	13,7	13,1	12,8	12,8
CuCl^+	1	-0,3	-0,2	-0,1	0,1	0,5
	2	-0,3	-0,3	-0,1	0,1	0,5
	3	-0,3	-0,3	-0,1	0,1	0,5
CuCl_2	1	-1,0	-0,8	-0,7	-0,6	-0,3
	2	-1,0	-0,9	-0,7	-0,7	-0,4
	3	-1,0	-0,8	-0,7	-0,7	-0,4

3.7.2. Cálculo del equilibrio

De acuerdo con el producto de solubilidad de los sulfuros se tiene:

$$\{Hg^{2+}\} \{S^{2-}\} = P_{SHg}$$

$$\{Cu^{2+}\} \{S^{2-}\} = P_{SCu}$$

y dividiendo:

$$\frac{\{Hg^{2+}\}}{\{Cu^{2+}\}} = \frac{P_{Hg}}{P_{Cu}}$$

y teniendo en cuenta que $\{Me^{2+}\} = (Me^{2+}) f_{Me}$

$$\frac{(Hg^{2+})}{(Cu^{2+})} = \frac{P_{Hg}}{P_{Cu}} \cdot \frac{f_{Cu}}{f_{Hg}} \quad (3.18)$$

Designando por (Me_t) la concentración analítica de mercurio o cobre en solución, ésta está relacionada con la concentración de su ión Me^{2+} por la ecuación:

$$\begin{aligned} (Me_t) &= (Me^{2+}) \{1 + \beta_1^* (Cl^-) + \beta_2^* (Cl^-)^2 + \dots\} = \\ &= (Me^{2+}) \cdot \Sigma_{Me} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Donde:

$$\Sigma_{Me} = (1 + \beta_{1(Me)}^* (Cl^-) + \beta_2^* (Cl^-)^2 + \beta_3^* (Cl^-)^3 + \dots) \quad (3.20)$$

Por tanto:

$$\frac{(Hg_t)}{(Cu_t)} = \frac{(Hg^{2+}) \cdot \Sigma_{Hg}}{(Cu^{2+}) \cdot \Sigma_{Cu}} \quad (3.21)$$

y teniendo en cuenta (3.18)

$$\frac{(Hg_t)}{(Cu_t)} = \frac{P_{SHg} \cdot \Sigma_{Hg} \cdot f_{Cu}}{P_{SCu} \cdot \Sigma_{Cu} \cdot f_{Hg}} \quad (3.22)$$

Los valores de $\log P_{SHg}$ están en la relación que sigue a la Tabla III. Con los valores de la Tabla IV puede calcularse el valor de Σ_{Me} para el Hg y Cu, de la fórmula (3.20):

TABLA VIII

	m_{ClNa}	25°C	50°C	75°C	100°C	150°C
$\log \Sigma_{Hg}$	1	14,1	13,6	13,0	12,8	12,7
	2	15,3	14,8	14,2	14,0	13,9
	3	16,1	15,6	15,0	14,7	14,5
$\log \Sigma_{Cu}$	1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5
	2	0,3	0,4	0,4	0,6	0,8
	3	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0
$\log P_{SHg}/P_{SCu}$		-16,8	-15,3	-13,9	-13,0	-11,5
$\log f_{Cu}/f_{Hg}$	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
$\log (Hg_t)/(Cu_t)$	1	-2,8	-1,9	-1,1	-0,5	+1,0
	2	-1,7	-0,8	-0,0	+0,5	+2,0
	3	-1,0	-0,1	+0,6	+1,1	+2,7

3.8.- Comparación entre los valores teóricos calculados y los valores experimentales.

A partir de los valores de la Tabla VIII estamos en condiciones de poder representar las curvas teóricas de

$$\log \frac{(\text{Hg})_{\text{total}}}{(\text{Cu})_{\text{total}}}$$

frente al $\log (\text{Cl}^-)$, y poder así compararlos a los correspondientes valores experimentales de $\log \frac{(\text{Hg})_{\text{total}}}{(\text{Cu})_{\text{total}}}$ obtenidos que se reflejan en la Tabla IX.

(A partir de los tabulados en las Tablas del capítulo 2).

(Cl ⁻)	TABLA IX			
	1,14M	2M	2,85M	3,7 M
80°	-0,7	0,41	1,05	1,20
90°	-0,6	0,5	1,226	1,415
100°	-0,3	0,715	1,42	1,71
110°	0,057	1,0	1,81	2,01

Para poder compararse estos valores con los teóricos ha sido necesario deducir por interpolación éstos, a partir de los datos de la Tabla VIII. La representación de los mismos se puede ver en la fig. 3.2 y los valores tabulados en la Tabla X.

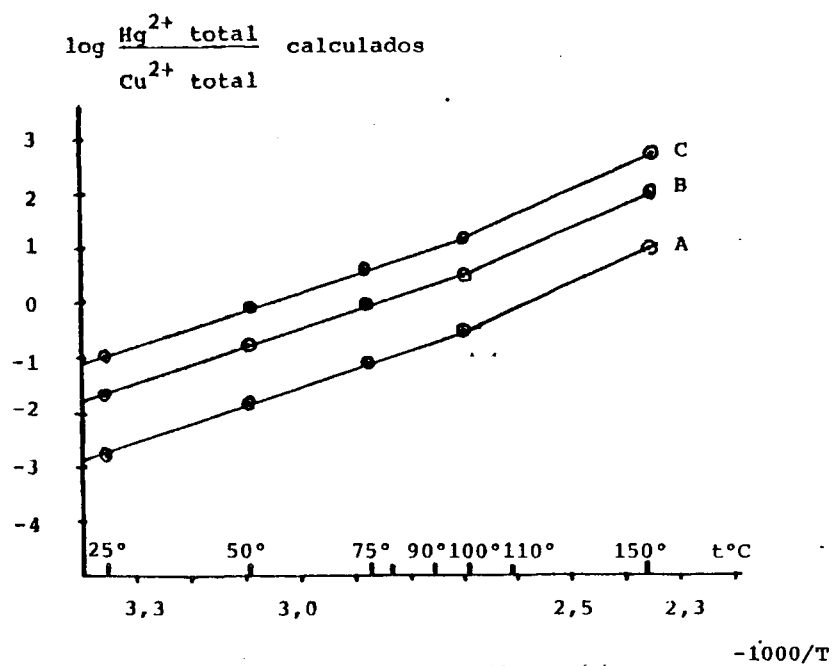


Fig 3.2.- Representación de los valores calculados a partir de los datos termodinámicos, de donde se deducen, por interpolación, los valores, a las temperaturas experimentales: (80°, 90°, 100°, y 110°C).

TABLA X.

Valores calculados por interpolación de $\log \frac{(Hg_t)'}{(Cu_t)}$ teóricos

t°C	M Cl ⁻	$\log \frac{(Hg_t)'}{(Cu_t)}$
80°C	1	-1,0
	2	0,0
	3	+0,7
90°C	1	-0,7
	2	+0,3
	3	+0,9
100°C	1	-0,5
	2	+0,5
	3	+1,1
110°C	1	-0,2
	2	+0,7
	3	+1,4

Si representamos estos valores teóricos calculados, y los experimentales obtenidos podremos ver la bondad o error de nuestras suposiciones.

En las figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 se han representado para cada temperatura de trabajo (80°, 90°, 100°, y 110°C), dichos valores, pudiendo comprobarse la casi perfecta concordancia entre ambos.

La pequeña diferencia encontrada en las pendientes creemos que podrían atribuirse a imprecisión en los valores de los factores de actividad.

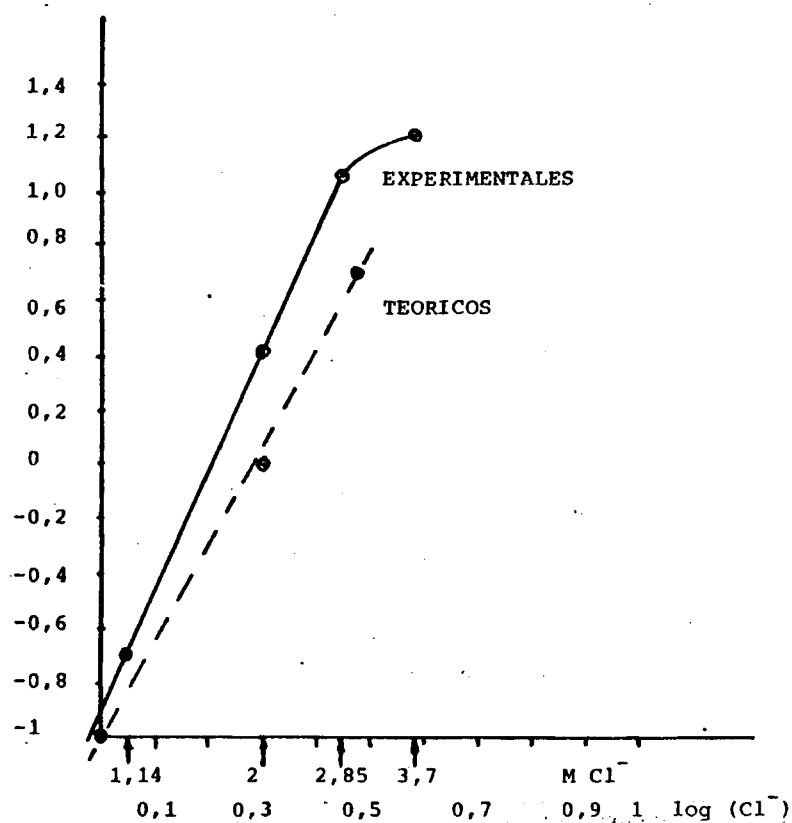


Fig 3.3.- Representación de los valores de $\log \frac{(\text{Hg}^{2+})_{\text{total}}}{(\text{Cu}^{2+})_{\text{total}}}$ teóricos y experimentales, a 80°C.

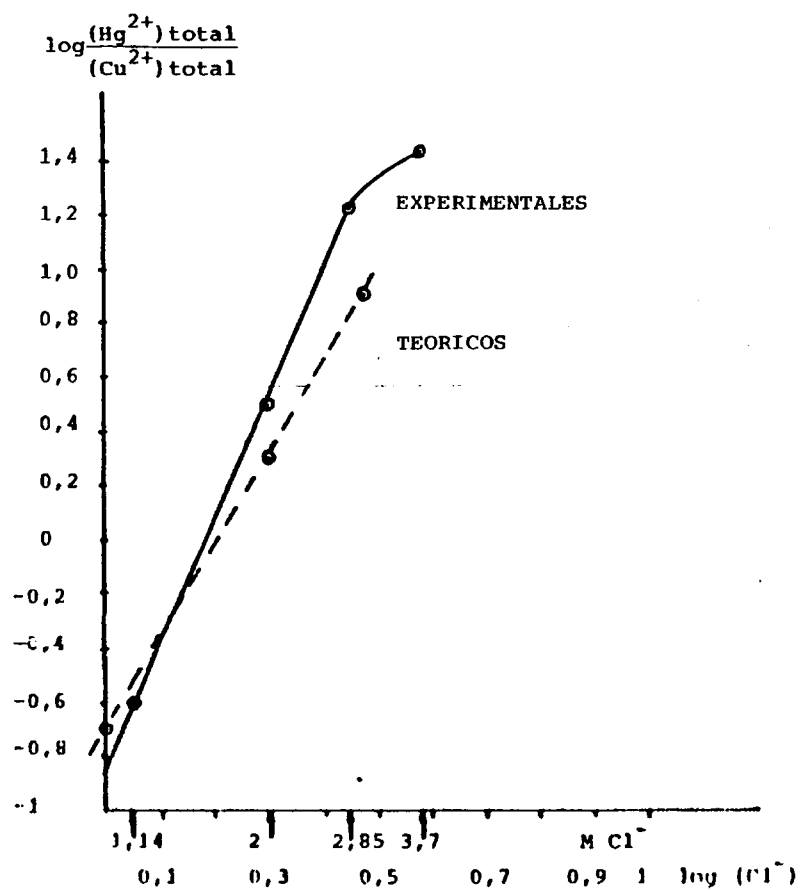


Fig 3.4.- Representación de los valores de $\log \frac{(\text{Hg}^{2+})_{\text{total}}}{(\text{Cu}^{2+})_{\text{total}}}$ teóricos y experimentales, a 90°C.

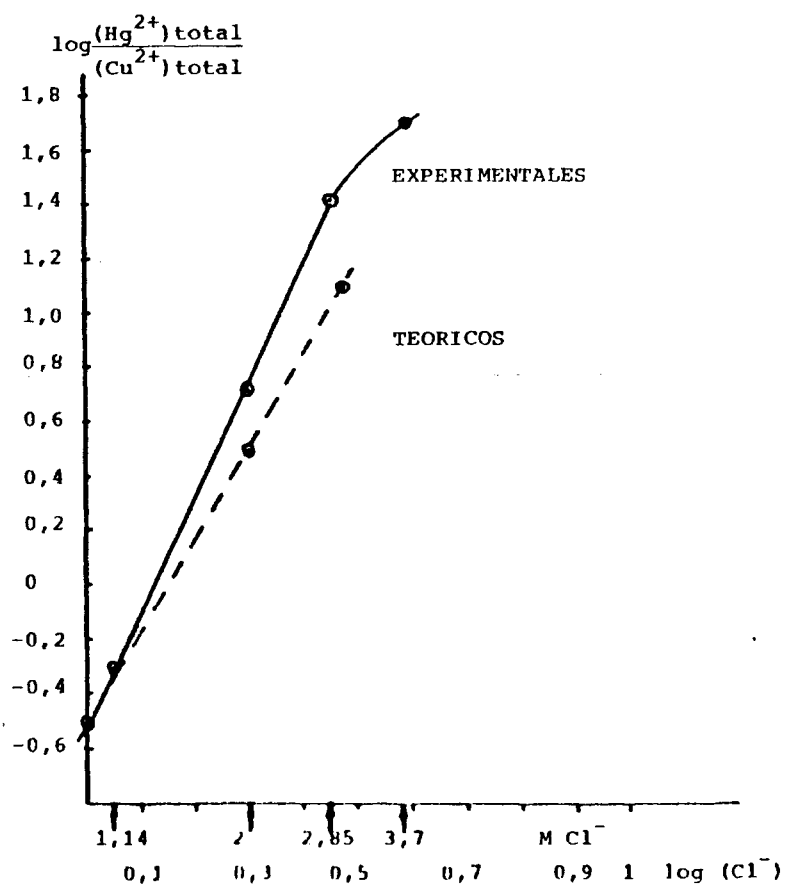


Fig 3.5.- Representación de los valores de $\log \frac{(\text{Hg}^{2+})_{\text{total}}}{(\text{Cu}^{2+})_{\text{total}}}$ teóricos y experimentales, a 100°C.

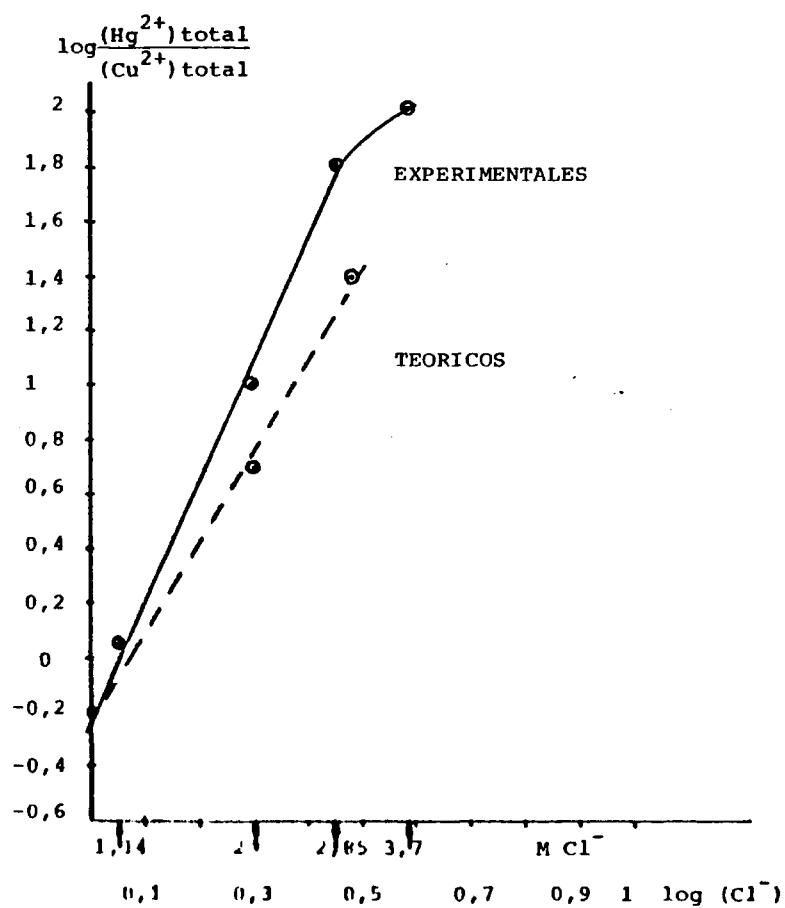


Fig 3.6.- Representación de los valores de $\log \frac{(\text{Hg}^{2+})_{\text{total}}}{(\text{Cu}^{2+})_{\text{total}}}$ teóricos y experimentales, a 110°C.

3.9. Consideraciones finales

Como hemos dicho en el apartado 2.1., al estudiar una reac
ción, cuyo objetivo industrial, era desarrollar un proceso que,
con un coste bajo de reactivos, permitiera el tratamiento por
vía hidrometalúrgica de los subproductos de la metalurgia del
mercurio, hemos encontrado unos fenómenos no descritos en la
bibliografía.

Este fenómeno, que fundamentalmente consiste en que la con-
centración máxima de mercurio disuelto tiene un límite que es
función de la concentración de catalizador, de la concentra-
ción de cloruros y de la temperatura (en 3.5), creemos que
no es único para el caso del sulfuro de mercurio pudiendo ex-
tenderse también a otro metal del mismo grupo del Sistema Pe-
riódico: el cinc.

En efecto, cuando se empezó a estudiar los procesos de li-
xivación a presión, dos pioneros de esta técnica encontraron
al estudiar la lixivación del sulfuro de cinc, resultados apa-
rentemente contradictorios. Por una parte Björling⁽⁵⁶⁾ en 1954
demostró que en la lixivación a presión de esfalerita pura
en solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, era impractica-
ble a no ser que hubiera presente ácido nítrico; años más tar-
de Forward y col. ⁽⁵⁷⁾ estudiando la lixivación de concentra-
dos de baja ley encontraron, trabajando con presiones de oxí-
geno de 70 a 420 kPa (0,7 a 4 Kg/cm²), que se obtenían veloci-
dades de lixivación satisfactorias. Como luego se demostró

(58), ésto era debido a la presencia simultánea en el concentrado, de cantidades importantes de hierro solubilizable como portador de oxígeno en la lixiviación del sulfuro de cinc.

Aunque actualmente parece que este proceso está en vías de solución por lo que respecta a sus dificultades tecnológicas (59) creemos que sería muy interesante tratar de aclarar algunas incógnitas que se presentan en el proceso y que se pretenden explicar como fenómenos de pasivación⁽⁶⁰⁾ recurriendo a un mecanismo semejante al propuesto para el sulfuro de mercurio.

-157-

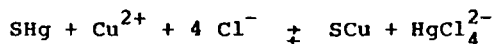
CAPITULO IV

APLICACION INDUSTRIAL

4.1.- Consideraciones generales

Como se indicó en el capítulo I, introductorio de esta Memoria, dentro del programa de actividades del CENIM, en el campo de la Metalurgia del Mercurio, se intentó encontrar un proceso en el que, mediante reactivos baratos, pudiera llevarse a cabo la lixiviación de toda una serie de subproductos de las plantas industriales de beneficio de este metal. Como consecuencia de estos estudios se llegó a un proceso, protegido por la patente española 406.595, que esencialmente consistía en la lixiviación de diversos compuestos mercuríferos oxidables con aire, aprovechando el poder complejante de los iones cloruro introducidos en la solución y el poder, aparentemente catalítico, del ión cúprico que también se añadía.

Creemos haber demostrado que la etapa determinante de la cadena de reacciones (en serie y paralelo) según la cual transcurre el proceso global, es:



reacción de transposición iónica, que determina la concentración máxima de mercurio en solución, en función de la temperatura, y las concentraciones de cúprico y cloruro, supuesta siempre la suficiente presión de oxígeno como para que la concentración de cuproso sea prácticamente nula, y que haya suficiente cantidad de sulfuro de mercurio en exceso.

De los datos experimentales se deduce que la expresión que

relaciona estos factores en el equilibrio:

$$(\text{Hg}^{2+}) = 4,8.10^{11} (\text{Cu}^{2+}) (\text{Cl}^-)^{4,3} \exp (-10500/T)$$

Para determinar el comportamiento cinético de la reacción podemos reproducir condiciones semejantes a las que tendríamos en la práctica industrial y así poder evaluar la aplicación práctica del proceso.

Esto es lo que pretendemos presentar en este capítulo de la Memoria, pero antes queremos hacer dos observaciones que nos interesa matizar: el por qué y el cómo.

Creemos en primer lugar que, al tratarse de una Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química Industrial, se ría aconsejable presentar el aspecto industrial del proceso, después de haber presentado con el mayor rigor académico posible la investigación realizada. Además este final era necesario para ser congruente con lo indicado en el principio de la Memoria, en donde el proceso estudiado se presenta junto con una serie de ellos con un fin industrial inmediato.

El segundo matiz a destacar es el cómo. Poco aprovechamiento demostraríamos haber obtenido de las disciplinas impartidas en los cursos del Doctorado, si pretendiéramos aquí en media docena de páginas, demostrar la viabilidad industrial del proceso. Lo único que haremos será un ligero bosquejo donde presentaremos cómo, a nuestro juicio, el proceso puede realizarse.

4.2.- Cálculo de las condiciones óptimas de trabajo ,

Aunque, como hemos demostrado, la cantidad máxima de mercurio que se solubiliza, se puede calcular sobre la base de un complicado sistema de ecuaciones planteado a partir de parámetros físico-químicos tabulados, en la práctica parece suficiente la ecuación empírica que damos a continuación, deducida de la (3,5), que aquí expresamos en g/l:

$$C_{Hg} = 3,8 \cdot 10^4 C_{Cu} \cdot C_{NaCl}^{4,3} \exp (-10500/T)$$

De acuerdo con la ecuación anterior el primer factor a fijar es el de la temperatura a la cual hay que trabajar, por dos razones técnicas. En efecto, cuanto mayor sea la temperatura, menor será las concentraciones de cloruros y cúprico a emplear pero mayores serán las dificultades para encontrar el equipo adecuado. Es evidente que la barrera de los 100°C tiene un influencia esencial, ya que por debajo de ella podemos trabajar sin sobrepresión y, por consiguiente, sin recurrir a materiales metálicos especiales y por tanto, costosos. En cambio una temperatura de 95°C nos permitiría trabajar con fibra de vidrio-poliéster, y empleando tanques tipo Pachuca podemos huir del empleo de partes móviles que volverían a exigir el empleo de metales especiales, estopadas de dudoso funcionamiento en continuo, etc.

No entramos en el diseño del Pachuca pero sólo vamos a presentar la ventaja, junto a las anteriormente enumeradas, de

trabajar con una presión de aire de cerca de 1 atm, como consecuencia de la presión hidráulica a vencer.

Fijada pues, la temperatura en 95°C, que se mantendrá por la inyección de vapor directo (sin necesidad por tanto de partes metálicas para la transmisión de calor), la ecuación anterior queda así:

$$C_{Hg} = 1,56 \cdot 10^{-8} C_{Cu} \cdot C_{NaCl}^{4,3}$$

La concentración de mercurio C_{Hg} , dada la ley de las materias primas (5 a 10 %) y la densidad de pulpa que fijan los procesos de separación sólido líquido (150 a 200 g/l) podemos fijarla en 50 g/l con lo que tenemos:

$$C_{Cu} \cdot C_{NaCl}^{4,3} = 3,2 \cdot 10^9 \quad (a)$$

si tenemos en cuenta que las pérdidas de reactivos e incluso el coste del inmovilizado es proporcional a la concentración de los reactivos por su precio respectivo (que podemos fijar en 20 para el cobre frente a 1 para el cloruro), necesitaremos que el polinomio:

$$P = 20 C_{Cu} + C_{NaCl} = 20 x + y; \text{ siendo } x = \frac{3,2 \cdot 10^9}{y^{4,3}} \quad (b)$$

sea mínimo.

Sustituyendo (a) en (b) y derivando, se tiene ($x = C_{Cl}$)

$$P = \frac{20 \cdot 3,2 \cdot 10^9}{y^{4,3}} + y$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{-3,2 \cdot 10^9 \cdot 20 \cdot 4,3}{y^{5,3}} + 1$$

La condición de mínimo, como es bien sabido, es que la derivada sea nula, de donde:

$$y^{5,3} = 2,752 \cdot 10^{11} \quad y = 144 \text{ g/l}$$

$$C_{\text{NaCl}} = 144 \text{ g/l}$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,67 \text{ g/l}$$

4.3.- Cinética de la reacción

Como se ha visto en las curvas presentadas en esta Memoria, la cinética de la reacción es bastante rápida, pero también se ha podido apreciar en las curvas de la figura (2.10), dependen de la superficie específica del mineral. En la fig. 4.1, damos una curva obtenida en la lixiviación de unos finos de molienda procedentes de Almadén, que habían sido concentrados gravimétricamente en mesa Wifley, cuya composición era la siguiente:

Hg total 15%, que correspondía a una distribución en:

Hg sulfuro 12%

Hg elemental 3%

4.4.- Diagrama de flujo (fig. 4.2)

Dado que se trata de una solución relativamente costosa, la economía del proceso exige un empleo de la solución a circuito cerrado.

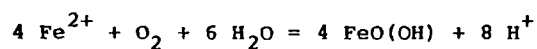
Supongamos que, de acuerdo con los datos anteriormente expuestos, se ha verificado la reacción de lixiviación, alcanzando

se una concentración de mercurio en solución de 22,1 g/l, lo que supone un 98% de recuperación (hay que tener en cuenta que siempre existe una cierta fracción de mercurio ocluido en la roca matriz que, al no entrar en contacto con el reactivo, no permite su recuperación por vía húmeda).

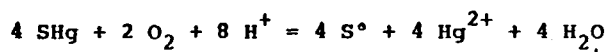
Esta solución debe enfriarse para facilitar su filtración por un filtro prensa de plástico, cuya temperatura máxima de trabajo es de 70°C, enfriamiento que se consigue pasando aire en el Pachuca, sin la correspondiente inyección de vapor, lo que hace que la solución se concentre ligeramente.

Tras su filtración, la solución clara, pasa a un depósito donde se añade polvo de hierro que a la temperatura de 60°C (media de la operación), da lugar a una rápida cementación del mercurio que se separa sifonando. Al objeto de evitar pérdidas de cobre por cementación se empleará siempre defecto de hierro reciclándose algo de mercurio.

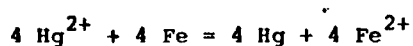
Como consecuencia de esta operación, la solución ha disuelto una cantidad equivalente de hierro, el cual pasa a una nueva etapa de lixiviación. En ella, simultáneamente a la lixiviación del mercurio tiene lugar la oxidación del ferroso según:



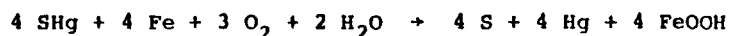
reacción que por supuesto no es tan sencilla como acabamos de exponer, pero que indica que tiene lugar, con la formación de protones necesarios a su vez para la reacción de lixiviación:



(reacción en la que para simplificar, hemos prescindido de los cloruros) y el circuito que se cierra con la reacción de cementación:



La reacción global por tanto será:



Es curioso, y así lo hemos comprobado en un ensayo en el que se han realizado cuatro ciclos de utilización de la solución, que el hierro tiene un efecto tampón manteniendo el pH en un valor del orden de 3.

Se consigue así, de una manera que creemos, es económica, con los únicos consumos de vapor, aire, hierro, la electricidad necesaria para las bombas, y la imprescindible mano de obra que se cifra en dos operarios para una planta que trate entre 500 y 1000 Kg / día de mercurio, el tratamiento de unos minerales y residuos de difícil tratamiento, con un rendimiento muy bueno, consumos reducidos, y sobre todo eliminando el problema que plantea el almacenaje sin solución de un producto caro y además contaminante, en el caso de que contenga mercurio elemental.

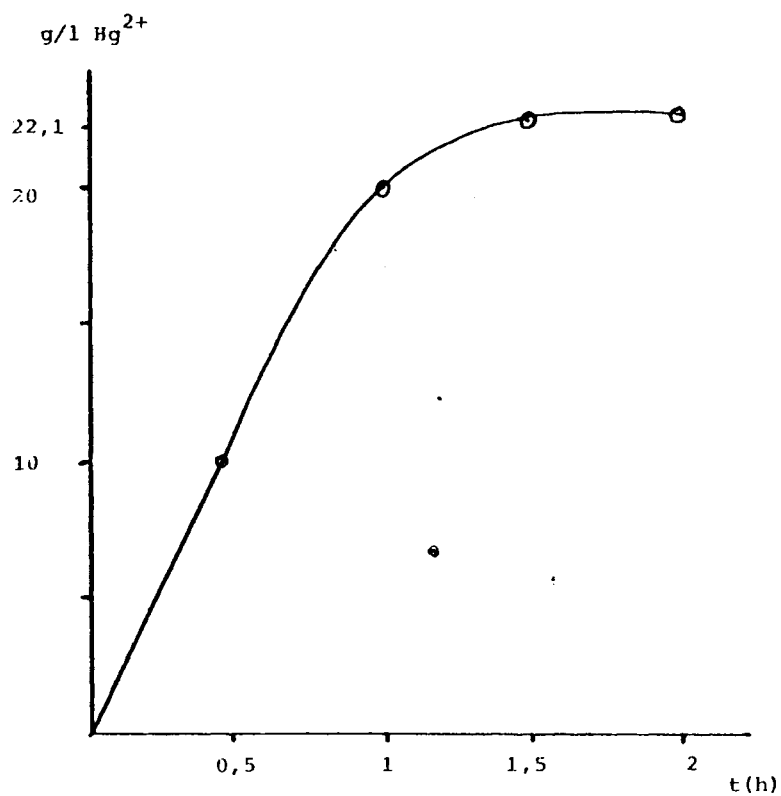


Fig. 4.1. Lixiviación de un concentrado de finos de molienda a 95°C y $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm.}$

Solución lixiviante: $\text{ClNa} = 150 \text{ g/l}$

($\text{Cu}^{2+} = 1,6 \text{ g/l}$) $\text{-Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 4,25 \text{ g/l}$

Densidad en pulpa 150 g de sólido / litro. $\eta_{\text{lix}} = 98\%$

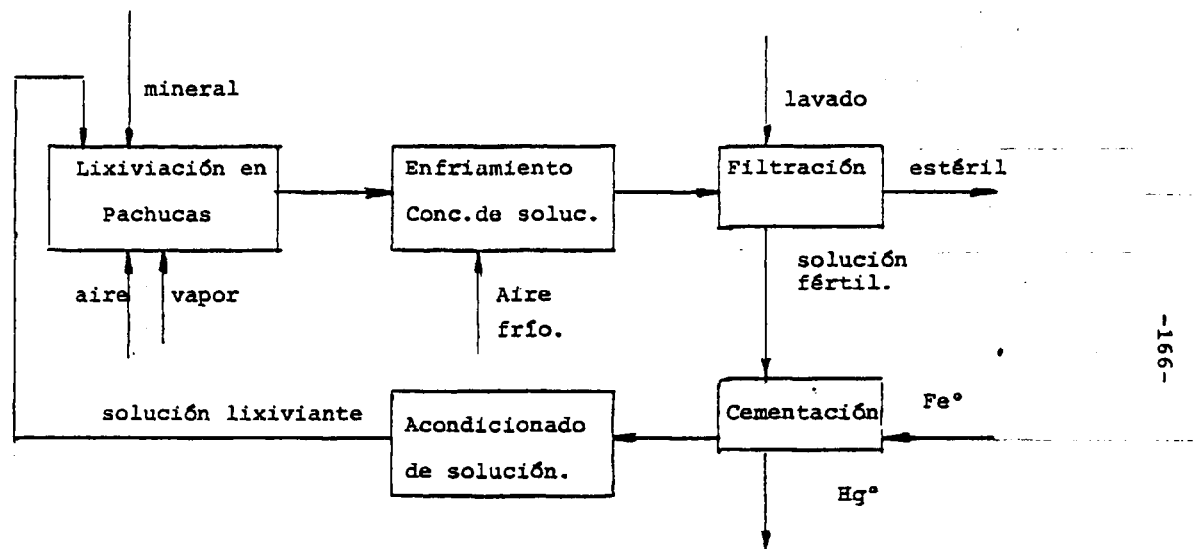


Fig. 4.2.- Diagrama de flujo del tratamiento hidrometalúrgico de finos y residuos que contengan mercurio y sus compuestos, según el proceso que se describe en esta Memoria.

-167-

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Conclusiones

1. Es posible lixiviar el sulfuro de mercurio en un medio acuoso de cloruros débilmente ácido, oxidando con oxígeno, siempre que en solución haya una cantidad apropiada de ión cúprico.

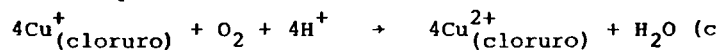
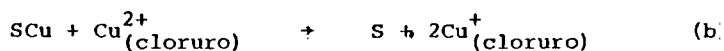
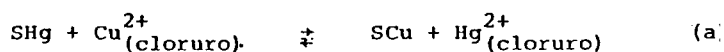
2. La velocidad de reacción aumenta, al aumentar la concentración de cloruros y de ión cúprico.

3. Tanto en exceso como en defecto de oxígeno, el cobre no se consume aunque en el caso de defecto de oxígeno el cobre actúa como oxidante pasando de valencia dos a una.

4. Aun en exceso de oxígeno, el contenido máximo de mercurio en solución es función de la temperatura, de la concentración de cloruros y de la concentración de ión cúprico. Empíricamente se llega a la ecuación:

$$[Hg^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{11} \exp(-10500/T) [Cu^{2+}] [Cl^-]^{4,3}$$

5. Se propone un mecanismo que explica el proceso, que puede compendiarse en las siguientes ecuaciones:

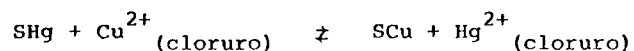


(se emplea la expresión $Me_{(cloruro)}^{n+}$ para indicar que el ión

Me^{n+} se encuentra relacionado con el ión Cl^- ; en el caso del Hg^{2+} y del Cu^{2+} , prácticamente podría ponerse $HgCl_4^{2-}$ y $CuCl_2^-$, mientras que para el Cu^{2+} , coexiste este ión, con pequeñas cantidades de $CuCl^-$ y $CuCl_2$.

6. Tomando como base la ecuación (a) de la conclusión anterior, mediante un estudio termodinámico riguroso, se ha podido llegar a determinar los contenidos máximos de mercurio en solución, que coinciden con los experimentales reflejados en la ecuación empírica indicada en la conclusión cuarta.

7. Esta coincidencia entre los valores experimentales y los teóricos, confirma nuestra tesis de que la clave del mecanismo fundamental de la lixiviación del SHg es la reacción:



8. Respecto a la posibilidad de llevar a cabo este proceso a escala industrial, el diagrama de flujo correspondiente, y un somero cálculo de costes, muestra un indicio de viabilidad que habrá de ser completado en un estudio más amplio.

-170-

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- De la Cuadra, A., Rodriguez Sanchez, A., Fernandez-Tallante, M.
Cinnabar leaching in a chloride medium, using oxygen as oxidizer. 1° Congreso Internacional del Mercurio. T.1. pgs 369 375. (1974).
- 2.- Ullman. Encyklopedie der Technischen Chemie. 3^a Ed. Tomo 14.
pg 541. (1963).
- 3.- Melnikov, S.M., y Mikhailov, V.K. The use of "Fluidized bed"
furnaces of roasting mercury ores. 1° Cong. Int. del Mercurio. T II. pgs 477-479. (1974).
- 4.- Barin, I., Knacke, O. Thermochemical properties of inorganic
substances. Springer & Verlag. Berlín. (1973) y Suppl. (1977).
- 5.- Allen, Crenshaw y Mervin. Am. J. Sci. 34, 351. (1922).
- 6.- Rinse, J. Rec. Trav. Chim. 47, 134. (1928).
- 7.- Meyer, J. Ber. 12, 1262. (1879).
- 8.- Ellingham, H.J.T. Journal of Soc. Chem. Ind. 63, 125. (1944).
- 9.- De la Cuadra Herrera, A., Fernandez-Tallante, M., Rodriguez Sanchez, A. Study of the roasting ores. 1° C.I. del Mercurio. T I. 277-283. (1974).
- 10.- Prost, E. Métallurgie des métaux autres que le fer. Béranger C.H. Ed. París. 1016-17. (1924).
- 11.- De la Cuadra Herrera, A., Fernandez-Tallante, M., Calvo, C., Almadén-CENIM process for treatment of mercury stupps. 1° C. I. del Mercurio. T I. pgs 285-289. (1974). y Pat. Esp. 356358.
- 12.- Calvo, F.A. y Fernandez Badeso, B. Procedimiento para la recuperación del mercurio de los hollines de Almadén, por amalga-

mación con aluminio. 1°C.I. del Mercurio. T I. pg 291-299. (1974).

- 13.- Calvo, F.A., Fernandez-Badeso, B. Procedimiento para la recuperación de mercurio de los hollines de Almadén por arrastre con vapor de agua. 1° C.I. del Mercurio. T I. pg 301-307. (1974).
- 14.- Kangas, J., Nyholm, E., Rastas, J. Mercury recovery from SO₂-rich smelter gases. Eng. Chem. 78. pg 55-57. (1971).
- 15.- Allgulin, T. Método para purificar gases conteniendo vapor de mercurio. Pat sueca n° 2300/71.
- 16.- De la Cuadra Herrera, A., Fernandez-Tallante, M., Rodriguez Sanchez, A. Procedimiento para la depuración de mercurio de gases metalúrgicos conteniendo anhídrido sulfuroso. Patente española n° 411.067/73.
- 17.- Northey, G.V. Eng and Min. Journal. vol 96. pg 783. (1913).
- 18.- Calvo, F.A., y Prenafeta, J. Posibilidades y limitaciones de un proceso de concentración por flotación integral del mineral de Almadén. 1°C.I. del Mercurio. T II. pg 445-451. (1974)
- 19.- Calvo, F.A. y Prenafeta, J. Posibilidades de concentración de mineral de Almadén. 1°C.I. del Mercurio. T II. pg 439-444. (1974).
- 20.- Obeso, R. y Riera, V. Concentración por flotación, de minerales pobres de mercurio de la zona asturiana. Rev. Acad. Ciencia de Zaragoza. XXVII-2^a. n°3. pg 321-47. (1972).
- 21.- Oberbilling, E., Fyfe, J., Aitkenhead, W., y Jackel, J. Holly mineral's Co. New three-steps process for impure mercury ores. Mining World. 20.53. (1958).

- 22.- Anónimo. La flottazione dei minerali di mercurio. *Mineria* n° 2. pg. 122. (1958).
- 23.- Cernoch, S. y col. Increase of mercury extraction. *Sbornik Ved. Prae. Vysokej. Skoly Tech. Vkosiciach* 3. n° 2. (1959)
- 24.- Frobenius Hyeronimus & Nicolaus Episcopus. *Historia Mundi-denvo enmendata*. (cit. C. Plinio S.). Basilea 1535. Libro XXXIII. cap VIII. pg 590-591.
- 25.- Heuman, K. *Ber.* 7,752. (1874).
- 26.- Knox, J. A study of the sulphur anion and complex sulphur anions. *Trans. Faraday Soc.* 4,29-50. (1908).
- 27.- Thornhill, E.B. Process for extraction of mercury from its ores and others materials. U.S. patent 1637481. (1914).
- 28.- Town, J.W., Linke, R.F., Stickney, W.A. Caustic sulphide leaching of mercury products. U.S. Dept. of Interior. Bureau of Mines. Repport 5748. (1962).
- 29.- Butler, J.N. Studies in the hydrometallurgy of mercury sulphide ores. Bureau of Mines. Repport n° 5. (1963).
- 30.- Smith, R.M. y Martell, A.E. Critical stability constants. Vol n° 4. Inorganic complexes. Plenum Press. N. York. (1976)
- 31.- Carrara, G. Mercury ores: new wet process for treatment of low grade mercury ores. *J. Soc. Chem.Industry.* 33,967. (1914).
- 32.- Glaeser, W. Method of producing mercury. U.S.Patent n° 1.637.481. (1927).
- 33.- Parks, G.A. y Baker, R.E. Mercury process. U.S. Patent n° 3.476.552. (1969).
- 34.- Parks, G.A. y Fittinghoff, N.A. Mercury extraction now possible via hypochlorite leaching. *Eng.Min.J.* 107-109. (1970).

- 35.- Handbook of Chemistry and Physics. Electrochemical series.
Weast R.C. ed. C.R.C. Press 55 Ed. Cleveland, Ohio. (1974-75)
- 36.- Scheiner, B.J., Lindstrom R.E., Shanks D.E., Henrie T.A.
Electrolytic oxidation of cinnabar ores for mercury recovery. Bureau of Mines T.P.R. 26 (1970) y 1º Congreso Internacional del Mercurio. T 1, 359-367, (1974).
- 37.- Calvo F.A., Forn A. Recuperación del mercurio a partir de sus minerales, por oxidación en medio acuoso. 1º Congreso Internacional de Mercurio. T 1, 327-342. (1974), y pat. esp. nº 385.237 (70).
- 38.- Nuñez, C. y Ballester A. Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes. Fundación March. Serie universitaria. Public. 96. (1979).
- 39.- De la Cuadra A., Fdez-Tallante M. y Rodríguez Sánchez A.
Procedimiento para el beneficio de minerales de mercurio. pat. esp. nº 406.595/72.
- 40.- Smith R.M., y Martell A.E. Critical Stability Constants.
vol 4º. Inorganic complexes. Plenum Press. N.York. (1976)
- 41.- Ballester A. Lixiviación del cinabrio mediante agentes complejantes en la metalurgia extractiva del mercurio.
Tesis Doctoral. Universidad de Madrid. (1978).
- 42.- Barner H.E. y Scheuerman R.V. Handbook of Thermochemical data for compounds and aqueous species. John Wiley & Sons. N.York. (1976).
- 43.- Henglein F.A. & Hirsch F. " Über der Einfluss von Kupferverbindungen auf die oxidation von Schwermetallsulfiden in wasseriger suspension mit Sauerstoff under Druck. Z. Erzbergbau Metallhütten. 14, 172, (1961).

- 44.- De la Cuadra A., Rodríguez Sanchez A, y Fdez-Tallante M.
Cinnabar leaching in a chloride medium, using oxygen as oxidizer. 1º Congreso Internacional del Mercurio. T 1. 369-375. (1974).
- 45.- Nord H. Acta Chem. Scand. 9, 430. (1955).
- 46.- Criss & Cobble. J. Am. Chem Soc. 86, 5385, (1964).
- 47.- Helgeson H.C. Am.J. of Science. 267, 729. (1969).
- 48.- Meissner H.P. & Peppas N.A. AIChE. J. 19, 4806, (1973).
- 49.- Latimer W.M. The oxidation states of the elements and their Potentials in aqueous solutions. Englewood Cliffs N.York. Prentice Hall. (1952).
- 50.- National Bureau of Standards. Selected values of chemical thermodynamic properties. Technical Notes. (1968, 69, 71, 73)
- 51.- Kiehl J. J. Am. Chem. Soc. 59, 1675, (1937).
- 52.- Demarthe, J.M. "A new hydrometallurgical process for copper". Extractive metallurgy of copper. 2, 825-848, (1976).
- 53.- Johnson R.K. & Coltrinari E.L. "Recovery of copper from Chalcopyrite utilizing copper sulfate leach for iron removal". U.S. Patent 3.957.602/76.
- 54.- Kunda W., Hitesman R. & Veltman H. "Treatment of sulfidic copper concentrate in chloride systems". Extractive metallurgy of copper. AIME. 2, 793-813, (1976).
- 55.- Mc Kay D.R. Swinkels G.M. & Szarmes K.R.V. "Hydrometallurgical extraction of Cu, Fe, and S, from sulfide ores by CuSO_4 ". Patente alemana nº 2.207.382/72.

- 56.- Bjorling, G. Leaching of Sulphide Minerals Under Pressu
re Metall, 8, 781-4 (1954).
- 57.- Forward, F.A. y Veltman, H. Direct Leaching Zinc Sulphi
de Concentrates by Sheritt Gordon, J. Met., 12, 836-840
(1959).
- 58.- Kunda, W., Veltman, H., Evans, D.J.I. y Mackiw, V.N.,
Recovery of Zinc and Elemental Sulphur from Sulphide
Concentrates by Aqueous Oxidation Under Pressure. Presen
tado a la Cuarta Conferencia de Metalurgistas de la CIMM,
Ottawa 1965.
- 59.- Veltman, H. y Bolton G.L., Direct Pressure Leaching of
Zinc Blende with simultaneous Production of elemental
Sulphur. A State-of-the-art review. Erzmetall, 33, 76-83
(1980).
- 60.- Exner, F., Gerlach, J. and Pawlek, F. Beitrag Zur Druck-
langung von Zinksulfid. Erzmetall 22, 219-227, (1969).

